



UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

ESTUDO DO APROVEITAMENTO DO RESÍDUO DA
GORDURA DE CUPUAÇU PARA BIODIESEL

THAISA MOREIRA DE MATOS

MANAUS

2013



UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

THAISA MOREIRA DE MATOS

ESTUDO DO APROVEITAMENTO DO RESÍDUO DA
GORDURA DE CUPUAÇU PARA BIODIESEL

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Amazonas como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Química, área de concentração: Química Analítica.

Orientadora: Prof^a Dr^a Ivoneide de Carvalho Lopes Barros

MANAUS

2013

Agradecimentos

A Profa. Dra. Ivoneide Barros, pelo constante incentivo e apoio, e por sempre estar me ajudando a crescer pessoal e profissionalmente.

Aos amigos do Catama: Cris Mota, Thaisa Mara, Vanuza Santos, Rodrigo Cavalcanti, Orivaldo Lacerda, Francisco Neto, Wanison, Jucilene, Rayanne e Joice por serem tão prestativos e companheiros.

A todos os amigos que fiz na UFAM, em especial: Relem Cativo, Igor Pinto, Victor Freitas que sempre me apoiaram e acreditaram em mim; George, Ingridy, Luana e Isadora pelos momentos de descontração e divertimento, foram vários momentos inesquecíveis.

A Universidade Federal do Amazonas, pela minha formação e oportunidade de ter tido professores ótimos.

A FAPEAM pelo apoio financeiro para a realização desse trabalho.

E a todos que contribuíram de alguma forma para que eu chegasse até aqui.

A minha mãe, pelo apoio incondicional e por ser sempre tão dedicada.

RESUMO

O resíduo da extração da manteiga de cupuaçu obtido na empresa Cupuama (Careiro Castanho - AM) foi estudado como matéria-prima na produção de biodiesel pelo método alternativo de hidroesterificação, que consiste na hidrólise seguida de esterificação. A caracterização do resíduo gorduroso de cupuaçu foi realizada por cromatografia gasosa (CG-DIC) e por meio dos parâmetros físico-químicos, como os índices de acidez, peróxido e iodo. O resíduo apresentou como ácido graxo majoritário o ácido palmítico (43,60 %), além de uma porcentagem de ácidos graxos livres bastante elevada (70,32 % de AGL). Para o processamento do resíduo, na etapa da esterificação foram empregados os catalisadores homogêneos, HCl e H₂SO₄, além do catalisador heterogêneo zircônia sulfatada. Este foi preparado por dois métodos, chamados de método livre de solvente (ZrS) e método convencional (ZrOS). Ambos os sólidos foram caracterizados por IV, DRX, TG/DTG e pelo método de adsorção de piridina gasosa para avaliar a acidez do material. Na catálise homogênea, o ácido sulfúrico obteve o melhor desempenho, alcançando um rendimento de 94,35 % em 10 horas de reação. Entre os catalisadores sólidos, aquele preparado pelo método livre de solvente (ZrS) foi quem se mostrou mais ativo na esterificação, sendo, portanto, realizado um estudo cinético da reação de esterificação utilizando ZrS nas temperaturas de 80, 100, 120 e 140 °C na presença dos álcoois metanol e etanol, em reator.

Palavras-chave: Resíduo gorduroso de cupuaçu, hidroesterificação, catálise.

ABSTRACT

The waste from the extraction of cupuaçu fat obtained from the company Cupuama (Careiro Castanho - AM) was characterized for application as raw material for biodiesel by the alternative method hydroesterification. The characterization of cupuaçu fatty waste was performed by gas chromatography (CG-FID) and by means of physic-chemical parameters such as index of acidity, peroxide and iodine. The waste showed as major fatty acid the palmitic acid (43.60 %) and already had the percentage of free acids rather high (70.32 % of FFA). For processing the waste in the esterification step were employed homogeneous catalysts, HCl and H₂SO₄, and the heterogeneous catalyst sulfated zirconia. This catalyst was prepared by two methods, called solvent-free method and conventional method, the solids were characterized by IR, XRD, TG/DTG and the method of adsorption of gaseous pyridine to assess the acidity of the material. In homogeneous catalysis, the sulfuric acid had the best performance, reaching yield of 94.35 % in 10 hours of reaction. Among the solid catalysts, the one prepared by the solvent free-method (ZrS) was the one who was more active in esterification, therefore, performed a kinetic study of the esterification reaction using ZrS at temperatures of 80, 100, 120 and 140 °C in the presence of methanol and ethanol alcohols in the reactor.

Keywords: cupuaçu fatty waste, hydroesterification, catalysis.

Lista de Abreviaturas

AGL – Ácidos Graxos Livres

ANP – Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis

AO – Ácido Oléico

CCD – Cromatografia em Camada Delgada

CG-DIC – Cromatografia Gasosa acoplada ao Detector de Ionização de Chama

DRX – Difração de raios X

GC – Gordura de Cupuaçu

IA – Índice de Acidez

II – Índice de Iodo

IP – Índice de Peróxidos

IS – Índice de Saponificação

IV – Infravermelho

Py – Piridina

RC –Resíduo de Cupuaçu

RH – Resíduo Hidrolisado

RMN¹H – Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio

TG – Termogravimetria

ZrOS – Zircônia sulfatada preparada pelo método convencional

ZrS – Zircônia sulfatada preparada pelo método livre de solvente

Lista de Figuras

Figura 1. Percentual de energia renovável no Brasil e em outros países (D'ARCE, 2005). ..	5
Figura 2. Efeito do biodiesel sobre as emissões (HOEKMAN, 2012. adaptado de U. S. EPA, 2002). NO _x : óxidos de nitrogênio; PM: material particulado; CO: monóxido de carbono; HC: hidrocarbonetos.....	6
Figura 3. Reação de transesterificação.	7
Figura 4. Representação estrutural de um triglicerídeo	9
Figura 5. Fruto e semente de cupuaçu. Fonte: Araújo, 2007.....	10
Figura 6. (a) Máquinas utilizadas para extração de gordura de cupuaçu da empresa Cupuama; (b) Depósito de descarte de resíduos da empresa Cupuama.	12
Figura 7. Reação de Hidrólise.	14
Figura 8. Mecanismo da reação de esterificação via catálise ácida (MEHER, 2006).....	16
Figura 9. Representação estrutural da zircônia sulfatada..	18
Figura 10. Estrutura da superfície da zircônia sulfatada (HINO <i>et al</i> , 2006).....	19
Figura 11. Sistema de refluxo utilizado na reação de esterificação.....	27
Figura 12. Esquema do sistema de adsorção de piridina gasosa. (A) torneira que direciona a passagem de N ₂ ou diretamente para a amostra ou para o reservatório de piridina; (B) reservatório de piridina líquida; (C) tubo de vidro envolto em manta de aquecimento; (D) gerador tipo Variac; (E) controlador de temperatura; e (F) armadilha com solução de HCl 0,1 mol.L ⁻¹ . No detalhe, os cadinhos onde as amostras eram inseridas (BORGES, 2011)....	31
Figura 13. Cromatogramas dos ácidos graxos constituintes da gordura de cupuaçu, obtidos por CG-FID em colunas apolar e polar.	343
Figura 14. Cromatogramas dos ácidos graxos constituintes da gordura de cupuaçu, obtidos por CG-FID em colunas apolar e polar.....	34
Figura 15. Ácidos graxos constituintes da gordura e resíduo de cupuaçu.....	36
Figura 16. Índice de acidez da gordura e resíduo de cupuaçu.	37
Figura 17. Índice de saponificação da gordura e resíduo de cupuaçu.....	38

Figura 18. Índice de peróxido da gordura e resíduo de cupuaçu.	39
Figura 19. Índice de iodo da gordura e resíduo de cupuaçu.	40
Figura 20. Placa de CCD: 1. Ácido graxo; 2. Gordura de Cupuaçu; 3. Resíduo Gorduroso.	41
Figura 21. Espectro no infravermelho da gordura (preto) e do resíduo de cupuaçu (vermelho).	41
Figura 22. Conversão da reação de esterificação do resíduo de cupuaçu, usando razão molar resíduo:metanol igual a 6 na presença do catalisador H_2SO_4	42
Figura 23. (a) Resíduo gorduroso; (b) Biocombustível obtido por esterificação ácida homogênea.....	43
Figura 24. Esterificação de resíduo gorduroso hidrolisado utilizando os catalisadores H_2SO_4 e HCl e metanol com uma razão molar resíduo:metanol igual a 6.....	45
Figura 25. Difrátogramas do catalisadores ZrS (a) e ZrOS (b).	46
Figura 26. Espectros de infravermelho dos catalisadores ZrS e ZrOS.....	47
Figura 27. Curva TG/DTG da amostra ZrS.....	48
Figura 28. Curva TG/DTG da amostra ZrOS.....	49
Figura 29. Espectro de IV dos catalisadores ZrOS (a) e ZrS (b) com piridina adsorvida.	50
Figura 30. Curva TG/DTG de zircônia sulfatada antes da adsorção de piridina.....	51
Figura 31. Curva TG/DTG de zircônia sulfatada antes da adsorção de piridina.....	51
Figura 32. Performance dos catalisadores ZrS e ZrOS na esterificação do ácido oléico (AO), resíduo bruto (RC) e hidrolisado (RH), utilizando 5% de catalisador a 120 °C.	53
Figura 33. Esterificação do resíduo hidrolisado em diferentes temperaturas utilizando metanol (a) e etanol (b) em uma razão molar 1:30.....	54
Figura 34. Gráfico de Arrhenius avaliando o efeito da temperatura para equação de primeira ordem (a) e segunda ordem (b).....	57

Lista de Tabelas

Tabela 1. Composição percentual em ácidos graxos da gordura de cupuaçu (adaptado de Cohen & Jackix, 2009)	13
Tabela 2. Composição quantitativa dos ácidos graxos identificados na gordura de cupuaçu.	34
Tabela 3. Composição quantitativa dos ácidos graxos identificados no resíduo de cupuaçu.	35
Tabela 4. Acidez do resíduo gorduroso e gordura de cupuaçu após hidrólise a 200 °C utilizando razão molar água:gordura igual a 20.	44
Tabela 5. Avaliação dos sítios ácidos dos catalisadores ZrS e ZrOS	52
Tabela 6. Parâmetros cinéticos para a reação de esterificação do resíduo hidrolisado com metanol em diferentes temperaturas.	55
Tabela 7. Parâmetros cinéticos para a reação de esterificação do resíduo hidrolisado com etanol em diferentes temperaturas.	55
Tabela 8. Parâmetros termodinâmicos para a reação de esterificação do resíduo hidrolisado.	56

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	1
2. OBJETIVOS.....	3
2.1. Geral.....	3
2.2. Específicos	3
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
3.1. Biodiesel e Meio Ambiente	4
3.2. Composição dos Óleos e Gorduras	9
3.3. Resíduo Gorduroso de Cupuaçu	10
3.3.1. Composição da Gordura de Cupuaçu.....	12
3.4. Hidroesterificação	13
2.4.1. Hidrólise	14
3.5. Catálise Heterogênea	17
3.5.1. Zircônia Sulfatada	17
3. METODOLOGIA	21
4.1. Amostras	21
4.2. Determinação da Composição Química por Cromatografia Gasosa	21
4.3. Caracterização Físico-Química da Gordura e do Resíduo de Cupuaçu.....	22
4.3.1. Índice de Acidez.....	23
4.3.2. Índice de Saponificação	23
4.3.3. Índice de Peróxido.....	24
4.3.4. Índice de Iodo (Método de Wijs)	24

4.3.5. Densidade	25
4.4. Análise por Espectroscopia no Infravermelho	25
4.5. Hidroesterificação	26
4.5.1. Hidrólise	26
4.5.2. Testes Catalíticos de Esterificação	27
4.6. Preparação do Catalisador Zircônia Sulfatada	29
4.6.1. Método Livre de Solvente	29
4.6.2. Método Convencional	30
4.7. Caracterização do Catalisador Zircônia Sulfatada	30
4.7.1. Análise por Infravermelho	30
4.7.2. Análise por Difração de Raios-X	30
4.7.3. Análise Térmica	31
4.7.4. Caracterização dos Sítios Ácidos	31
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	33
5.1. Determinação da Composição Química da Gordura e do Resíduo de Cupuaçu por Cromatografia Gasosa.....	33
5.2. Caracterização Físico-Química do Resíduo e Gordura de Cupuaçu.....	37
5.2.1. Índice de acidez	37
5.2.2. Índice de saponificação	37
5.2.3. Índice de Peróxido.....	38
5.2.4. Índice de iodo	39
5.3. Testes de esterificação do resíduo gorduroso por Catálise Ácida Homogênea	40
5.5. Ensaio de Hidroesterificação	44
5.5.1. Hidrólise	44

5.5.2. Esterificação	45
5.6. Esterificação do Resíduo Gorduroso via Catálise Heterogênea	46
5.6.1. Caracterização dos catalisadores ZrS e ZrOS	46
5.6.2. Acidez dos Catalisadores	50
5.6.3. Ensaios de Esterificação.....	52
5.6.4. Cinética de esterificação do resíduo hidrolisado utilizando ZrS.....	53
6. CONCLUSÃO.....	59
7. REFERÊNCIAS	60

1. INTRODUÇÃO

Os biocombustíveis derivados de fontes renováveis, óleos e gorduras, tem se tornado cada vez mais atraente devido a seus benefícios ambientais (MA, 1999). É biodegradável, não tóxico, e ajuda a reduzir a emissão de materiais particulados, de enxofre e de gases responsáveis pelo efeito estufa, além de apresentar um grande potencial como combustível alternativo para ser usado puro ou misturado com diesel derivado de petróleo (KNOTHE *et al.*, 2006; KNOTHE, 1999). Apesar de todos esses benefícios, os combustíveis derivados de óleo vegetal ainda não são economicamente competitivos no grande mercado em relação ao diesel fóssil (MUNIYAPPA, 1996; USTA *et al.*, 2005). O principal fator é o custo de suas matérias-primas, que chega a mais de 80% dos custos totais (ARANDA *et al.*, 2003; DABDOUB *et al.*, 2009). De fato, o processo de transesterificação, comumente utilizado na transformação de óleos e gorduras em biodiesel, se limita ao uso de óleos refinados (teor de ácidos graxos livres inferior a 1 %) (DMYTRYSHYN, *et al.*, 2004; ALCANTARA, *et al.*, 2005) que são mais caros, elevando o preço do combustível.

Visando diminuir os custos de produção de biodiesel, novas fontes de matérias-primas vêm sendo investigadas, inclusive fazendo uso de subprodutos da agroindústria. Mesmo assim, ainda se tem pouca informação na literatura sobre a tecnologia e a forma de utilização dos subprodutos gerados da biomassa amazônica, em especial no estado do Amazonas. Exemplo típico é a borra ácida produzida nas refinarias de óleos vegetais (HAAS *et al.*, 2001 MARIE-JOSE, 2007), além do resíduo da sobra da extração de óleos e gorduras, que é gerado nas usinas extratoras como sobra da extração, apresentando custo praticamente zero. Ocorre que este resíduo gorduroso vem sendo jogado fora ou abandonado às margens dos roçados e rios causando assim um grande desperdício da biomassa existente, a qual poderia vir a ser utilizada na obtenção de biocombustível. Entretanto, para conhecer se esses subprodutos podem servir como

suplementos à produção de diesel fóssil são necessários estudos primários, não só para caracterização físico-química dos mesmos, como também para avaliar sua viabilidade técnica e econômica.

Nesse sentido, o presente estudo visou o aproveitamento do resíduo resultante da extração da gordura da semente de cupuaçu para obtenção de biocombustível, evitando o desperdício deste insumo e permitindo uma exploração mais eficiente da cadeia produtiva do cupuaçu.

2. OBJETIVOS

2.1. Geral

Caracterizar e avaliar o resíduo resultante do beneficiamento da semente de cupuaçu para aproveitamento na produção de biodiesel.

2.2. Específicos

- Caracterizar o resíduo quanto à sua composição em ácidos graxos por cromatografia gasosa (CG-DIC);
- Determinar os parâmetros físico-químicos do resíduo gorduroso de cupuaçu;
- Estudar o processo de hidroesterificação
- Realizar ensaios de esterificação do ácido oléico via catálise heterogênea como reação modelo de produção de biodiesel;
- Realizar testes de conversão do resíduo de cupuaçu em ésteres metílicos (biodiesel) através da reação de esterificação via catálise homogênea utilizando H_2SO_4 e HCl ;
- Avaliar o uso de catalisador heterogêneo ácido no processo de hidroesterificação.
- Avaliar os produtos de conversão do resíduo gorduroso de cupuaçu.
- Fazer o estudo cinético da reação de esterificação do resíduo gorduroso utilizando o catalisador zircônia sulfatada.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Biodiesel e Meio Ambiente

O biodiesel é definido quimicamente como sendo ésteres monoalquilados de cadeia longa, que podem ser obtidos através de transesterificação de óleos e gorduras, vegetais e animais, ou pela esterificação de ácidos graxos livres (MEHER, 2006; MBARAKA, 2003). De acordo com a ANP, Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (2012), é “um combustível para motores a combustão interna com ignição por compressão, renovável e biodegradável, derivado de óleos vegetais ou gorduras animais, que possa substituir parcial ou totalmente o óleo de origem fóssil”.

Atualmente há um grande debate com relação aos biocombustíveis, pois, países como o Brasil e os Estados Unidos incentivam a produção destes em larga escala, defendendo a tese de que poderia ser esta uma alternativa economicamente viável de substituição dos combustíveis fósseis, com enfoque na minimização de problemas ambientais (HELWANI *et al*, 2009). Por outro lado, países como Cuba e Venezuela questionam se o aumento da produção de biocombustíveis não deslocaria a produção de áreas cultiváveis para a produção de alimentos, aumentando problemas sociais de fome na América Latina e outras regiões pobres do planeta (SUAREZ *et al.*, 2009). Portanto, um dos grandes desafios dos processos de produção de biocombustíveis é dispor de matérias-primas capazes de atender às expectativas dos programas energéticos sem impactar de forma significativa a produção de alimentos (POUSA *et al.*, 2007).

Segundo a ANP (2012), o Brasil está entre os maiores produtores e consumidores de biodiesel do mundo, com uma produção anual de 1,6 bilhões de litros em 2009, e uma capacidade

instalada em janeiro de 2010, para mais de 4,7 bilhões de litros, sendo o país que mais utiliza fontes de energia renovável, conforme ilustrado na **Figura 1**.

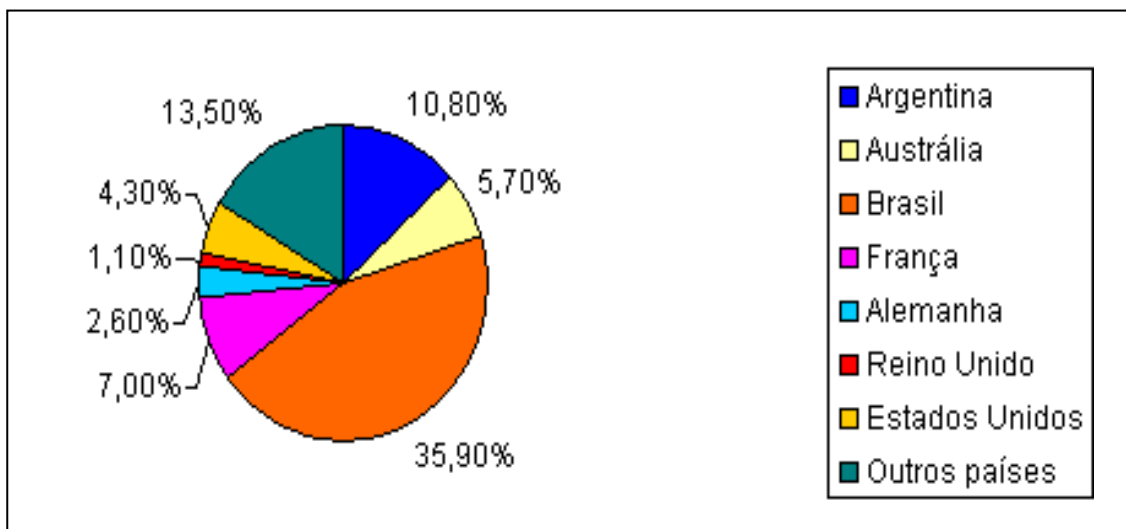


Figura 1. Percentual de energia renovável no Brasil e em outros países (D'ARCE, 2005).

Desde primeiro de janeiro de 2010, o óleo diesel comercializado em todo o Brasil contém 5 % de biodiesel, norma esta estabelecida pela Resolução nº 6/2009 do Conselho Nacional de Política Energética (CNPE), publicada no Diário Oficial da União (DOU) em 26 de outubro de 2009, que aumentou o percentual obrigatório de mistura de biodiesel, de 4 % para 5 %, ao óleo diesel (ANP, 2012).

Para Coletti (2009) o biodiesel permite que se estabeleça o chamado ciclo fechado de carbono, ou seja, a planta utilizada como matéria-prima, enquanto em fase de crescimento, absorve o CO₂ (fotossíntese) e vai liberá-la novamente quando o biodiesel for queimado na combustão do motor. Nesse ciclo, considerado fechado, o biodiesel reduz em até 78 % as emissões líquidas de CO₂, além de reduzir significativamente as emissões de:

- 20 % de enxofre;
- 9,8 % de anidrido carbônico;
- 35 % de hidrocarbonetos não-queimados;
- 55 % de material não-particulado;
- 78 a 100 % dos gases causadores do efeito estufa;
- 100 % de compostos sulfurados e aromáticos.

A **Figura 2** mostra o efeito da concentração de biodiesel no diesel comum em relação às emissões de poluentes na atmosfera.

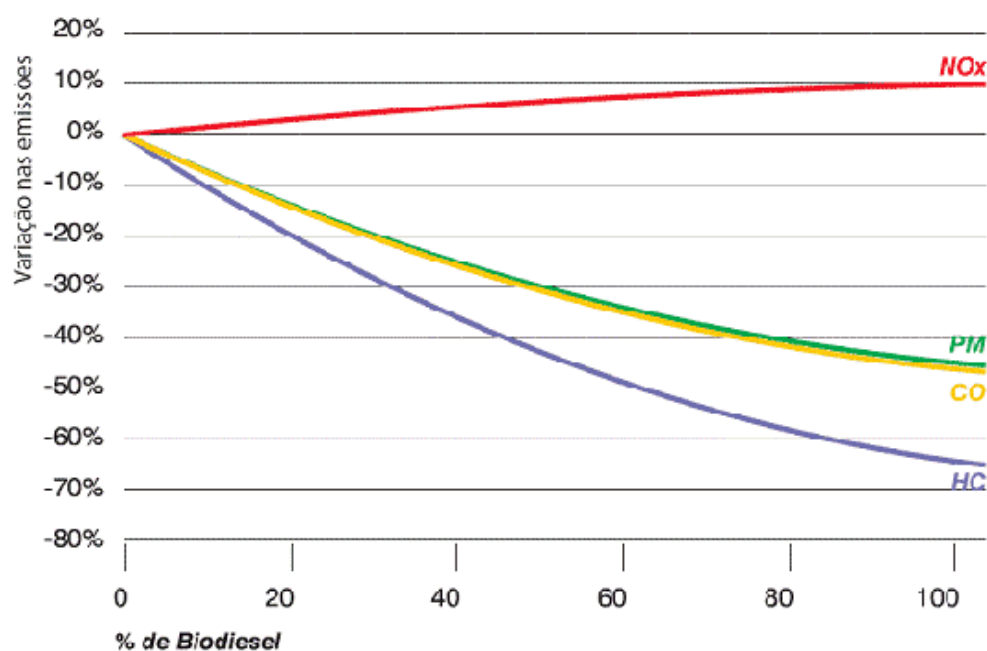


Figura 2. Efeito do biodiesel sobre as emissões (HOEKMAN, 2012. adaptado de U. S. EPA, 2002). NOx: óxidos de nitrogênio; PM: material particulado; CO: monóxido de carbono; HC: hidrocarbonetos.

A principal forma de produção de biodiesel é a partir da reação entre um óleo vegetal ou gordura animal com álcool na presença de um catalisador (geralmente, uma base forte) (DANTAS *et al.*, 2006), sendo conhecido como transesterificação (**Figura 3**). As vantagens deste processo estão relacionadas ao baixo custo para os catalisadores e a possibilidade de reagir em temperaturas próximas à ambiente. Entretanto, a matéria-prima (óleo e gordura) deve possuir baixo teor de ácidos graxos livres (menor que 1%), o que limita sua utilização a óleos refinados, encarecendo em muito a tecnologia de obtenção de produção. (DMYTRYSHYN, *et al.*, 2004; ALCANTARA, *et al.*, 2005).

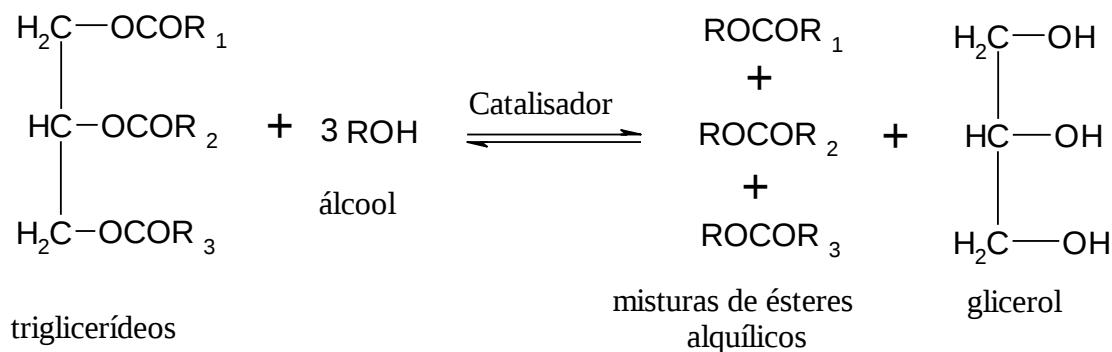


Figura 3. Reação de transesterificação.

Dois fatores fundamentais para a produção economicamente viável do biodiesel são: a eficiência energética de todo o processo e o uso de matérias-primas com características físico-químicas adequadas, sendo que, na atualidade, o custo da matéria-prima é responsável por 70 a 88 % do preço final do biodiesel (ARANDA *et al.*, 2003; DABDOUB *et al.*, 2009). Uma das alternativas para aumentar a competitividade da produção de biodiesel envolve o uso de matérias-primas de baixo custo, as quais são consideradas de “baixa qualidade” devido ao alto teor de ácidos graxos livres (AGLs) como óleos vegetais brutos e os materiais graxos residuais, dentre eles óleos utilizados em processos de fritura e os resíduos da extração de óleos e gorduras

vegetais, tanto de origem doméstica quanto industrial (SUAREZ *et al*, 2009). É importante frisar que muitas dessas gorduras não têm um fim comercial, resultando em um enorme passivo ambiental.

Tendo em vista estas diversas fontes de óleos e gorduras com potencial para produzir um combustível que venha a substituir parcial ou totalmente o combustível fóssil, três aspectos devem ser atendidos (SUAREZ *et al*, 2009): viabilidade técnica e econômica para a produção e obtenção do óleo ou gordura em escala suficiente para atender a demanda requerida; viabilidade técnica e econômica para transformá-lo em biocombustível e; garantias de que a qualidade do biocombustível produzido será compatível com o seu uso em motores veiculares ou estacionários. Se um desses três aspectos não for atendido não se deve considerar a fonte como matéria-prima potencial. As especificações brasileiras são menos restritas, com relação a países como os Estados Unidos e a Alemanha, e permitem a produção de biodiesel a partir de uma variedade de matérias-primas, contribuindo para uma maior competitividade de matérias-primas e diversificação da produção dependendo da região.

Com relação aos parâmetros de qualidade, estão atribuídos ao biodiesel dois grupos (MEHER *et al*, 2006):

1. Características físico-químicas – índice de cetano, ponto de fulgor, viscosidade, índice de acidez e outros;
2. Composição química e pureza dos ésteres – glicerina livre e total, índice de iodo, quantidade de mono-, di-, triglicerídeo e ácidos graxos livres, entre outros.

O teor de ésteres, determinado na especificação brasileira pela ANP nº 07 de 19 de março de 2008 é de no mínimo 96,5 (% em massa) (ANP, 2011) e a qualidade do biodiesel está diretamente relacionada à este parâmetro. O biodiesel pode ser contaminado pela presença de

mono-, di- e triglicérides, material insaponificável, álcool, glicerina, resíduo de catalisador, sabão e água. Essas impurezas devem ser eliminadas ao máximo durante as etapas de separação e purificação do biodiesel (KNOTHE, 2006).

3.2. Composição dos Óleos e Gorduras

Os óleos e gorduras são substâncias lipídicas obtidas de plantas ou de animais, sendo definidos com ésteres de gliceróis (triacilgliceróis ou triglicérides). A primeira distinção entre um óleo e uma gordura é a sua aparência física (GARCIA, 2006). De um modo geral, os óleos são definidos como triglicérides que são líquidos à temperatura ambiente, enquanto que as gorduras caracterizam-se como aqueles que são sólidos. Os óleos e gorduras são formados, principalmente, por triglicérides resultantes da combinação entre três moléculas de ácidos graxos e uma molécula de glicerol (ALBUQUERQUE, 2006). Os triglicérides (**Figura 4**) podem ser chamados simples ou misturados, quando os três grupos acila são os mesmos ou são diferentes entre si, respectivamente. Estes últimos são os mais comuns.

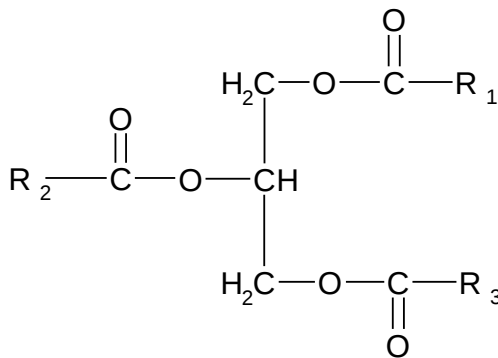


Figura 4. Representação estrutural de um triglicérido

Nos óleos e gorduras, os ácidos graxos presentes são constituídos por ácidos carboxílicos que contêm de 4 a 30 átomos de carbono na sua cadeia molecular, podendo ser saturados ou

insaturados. O aumento do número de insaturações vai influenciar na redução de seu ponto de ebulição e, do mesmo modo, um maior o grau de insaturação do ácido graxo terá efeito na sua estabilidade, inclusive como promotor da rancificação oxidativa (ALMEIDA, 2007)

3.3. Resíduo Gorduroso de Cupuaçu

O cupuaçuzeiro (*Theobroma grandiflorum*) é uma árvore frutífera de grande importância para a região Amazônica, pertence à família Sterculiaceae, gênero *Theobroma*. Esta espécie é encontrada espontaneamente nas áreas de mata do sul e nordeste da Amazônia oriental brasileira e nordeste do Maranhão, e também na região Amazônica de países vizinhos (COSTA *et al*, 2003; FERREIRA, 2002). O cupuaçu (**Figura 5**) apresenta um agradável sabor e aroma característico, e tem despertado interesses internacionais, promovendo assim um aumento em suas áreas de cultivo (AZEVEDO, 2001). Segundo Costa *et al* (2003) entre as frutas tropicais nativas da Amazônia, o cupuaçu é aquela que reúne as melhores condições de aproveitamento industrial.



Figura 5. Fruto e semente de cupuaçu. Fonte: Araújo, 2007.

No município de Careiro Castanho, a empresa Cupuama faz a extração da manteiga de cupuaçu de sua semente, através de método físico, buscando o aproveitamento total da fruta. A

preocupação com o aproveitamento total do cupuaçu e a preservação do meio ambiente, tem motivado a Cupuama a criar um programa de aproveitamento que prioriza a extração das gorduras das amêndoas de cupuaçu para fins cosméticos, e o aproveitamento da torta como ingrediente na fabricação de chocolate e ração.

Embora as amêndoas do cupuaçu constituam cerca de 20 % do peso do fruto e apresentem altos teores de proteína e gordura (COSTA *et al.*, 2003), ainda assim são muitas vezes descartadas durante o beneficiamento ou utilizadas com fins menos nobres como para a obtenção de adubos e rações. Da extração por método físico da manteiga da semente de cupuaçu, **Figura 6 (a)**, é gerado um resíduo que contém ainda uma quantidade considerável de gordura. Atualmente esses resíduos são estocados próximo à área de produção da empresa, em um tanque de concreto aberto, sem uma alternativa de destino final definida, o que pode gerar problemas sanitários e ambientais.

No processo de extração, após a evaporação e escoamento de parte da água, resulta um resíduo gorduroso (**Figura 6 (b)**) contendo alto teor de ácidos graxos, o qual acredita-se constituir uma excelente matéria-prima para fabricação de biocombustível. O resíduo industrial (borra ácida) apresenta vantagem sobre o óleo refinado, pois possibilita a obtenção de um biocombustível de valor competitivo no mercado, por ser derivado de uma matéria-prima de baixo valor comercial, possibilitando assim obter um biocombustível de baixo custo nas proximidades das áreas onde é gerado.



Figura 6. (a) Máquinas utilizadas para extração de gordura de cupuaçu da empresa Cupuama; (b) Depósito de descarte de resíduos da empresa Cupuama.

3.3.1. Composição da Gordura de Cupuaçu

De acordo com Cohen & Jackix (2009), os ácidos graxos majoritários encontrados na composição química da gordura de cupuaçu são os ácidos esteárico (C 18:0) e oléico (C 18:1), além de uma quantidade significativa de ácido palmítico (C 16:0). Conforme a análise cromatográfica gasosa descrita na **Tabela 1**, a predominância é de ácidos graxos saturados.

Tabela 1. Composição percentual em ácidos graxos da gordura de cupuaçu (adaptado de Cohen & Jackix, 2009)

Ácidos Graxos	GC
Ácido mirístico (C 14:0)	0,08
Ácido palmítico (C 16:0)	11,25
Ácido palmitoléico (C 16:1)	0,40
Ácido esteárico (C 18:0)	38,09
Ácido oléico (C18:1)	38,79
Ácido linoléico (C 18:2)	2,39
Ácido araquídico (C 20:0)	7,97
Ácido linolênico (C 18:3)	0,22
Ácido behênico (C 22:0)	0,74
Saturados (%)	58,13
Monoinsaturados (%)	39,19
Poliinsaturados (%)	2,61

GC – Gordura de Cupuaçu

3.4. Hidroesterificação

A hidroesterificação é um método alternativo para produção de biodiesel, que permite o uso de qualquer matéria-prima graxa (gordura animal, óleo vegetal, óleos usados em fritura, borras ácidas de refino de óleos vegetais, entre outros), independente da acidez e da umidade que possua, sem a necessidade de pré-tratamento (MARTINELLI *et al.*, 2010). O processo consiste em duas fases: hidrólise e esterificação (MANCO, 2009).

2.4.1. Hidrólise

Na reação de hidrólise, a água atua como um agente nucleofílico clivando as ligações dos ésteres do triglicerídeo, formando diacilglicerol, monoacilglicerol, glicerol e ácidos graxos livres (CHOE & MIN, 2007), como pode ser visto na **Figura 7**.

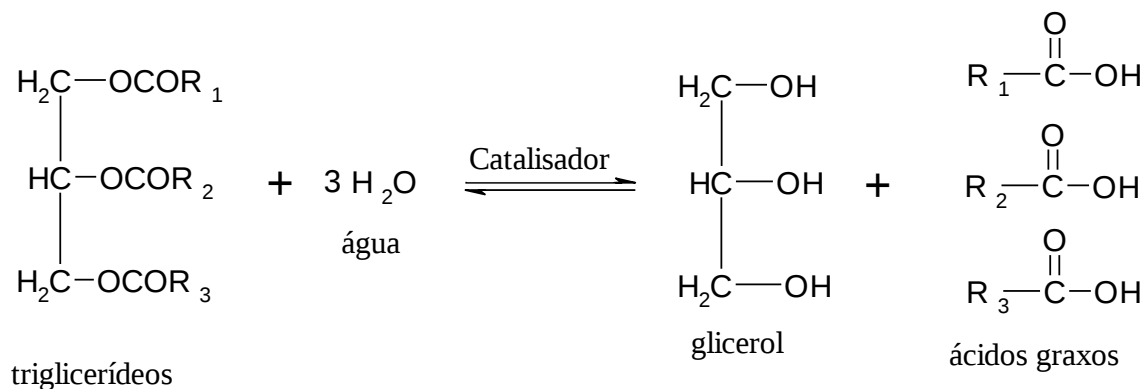


Figura 7. Reação de Hidrólise.

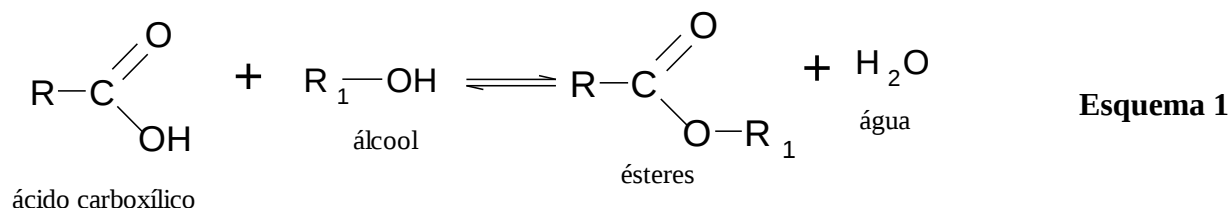
Independente da acidez e da umidade da matéria-prima, o produto final obtido da hidrólise possui acidez superior a 99 %. Assim, a hidrólise tem por objetivo aumentar a acidez da matéria-prima ao invés de diminuir a sua acidez através de um processo de refino. Uma das vantagens do processo de hidrólise é o fato de se obter uma glicerina mais limpa do que aquela obtida na transesterificação. Por exemplo, matérias-primas de grau alimentício geram glicerinas de grau alimentício a partir da hidroesterificação, isso jamais ocorre na transesterificação, onde um significativo teor de sais, álcoois e outras impurezas encontram-se presente na glicerina (ENCARNAÇÃO, 2008).

Os materiais graxos residuais, tal qual o resíduo gorduroso de cupuaçu, são basicamente constituídos por ácidos graxos livres, e em menor concentração, triglicerídeos, fosfolipídeos, matéria insaponificável, produtos de degradação e água (WOERFEL, 1995). Através da hidrólise (acidulação) os triglicerídeos remanescentes são transformados em ácidos graxos livres, e esta

fração se separa da fase aquosa. O processo de hidrólise pode ser realizado utilizando como catalisador um ácido inorgânico, como o ácido sulfúrico, a altas temperaturas (SCAVARIELLO & BARRERA-ARELLANO, 2004). Pode também ser efetuado em reatores, com a vantagem de se utilizar apenas água (ENCARNAÇÃO, 2008); ou, ainda utilizando-se catálise enzimática através das lipases (PAQUES & MACEDO, 2006).

2.4.2. Reação de Esterificação

A produção de biodiesel via esterificação, consiste em uma reação química entre ácidos carboxílicos e álcoois. Reação esta reversível e com total seletividade para éster e água. A água pode ser removida no decorrer do processo e o uso de excesso de um dos reagentes, geralmente o de menor custo, serve como incremento para deslocar o equilíbrio no sentido de formação do éster (OLIVEIRA, 2007), conforme indicado no esquema abaixo:



Na **Figura 8** é descrito o mecanismo para a reação de esterificação envolvendo a catálise ácida. A etapa inicial corresponde à protonação do ácido carboxílico ou graxo, dando origem a um carbocátion, que posteriormente interage com uma molécula de álcool. Essa reação em temperatura ambiente é muito lenta, no entanto, os reagentes podem ser aquecidos na presença de catalisadores ácidos convencionais como: H_2SO_4 , HF , H_3PO_4 , HCl , etc. para acelerar o processo (BRAGA, 2008). A esterificação etílica é a mais comum no Brasil, devido o país ser um grande

produtor de etanol. Além disso, o etanol apresenta as vantagens de ter origem renovável e de não ser tóxico (OLIVEIRA *et al.*, 2007).

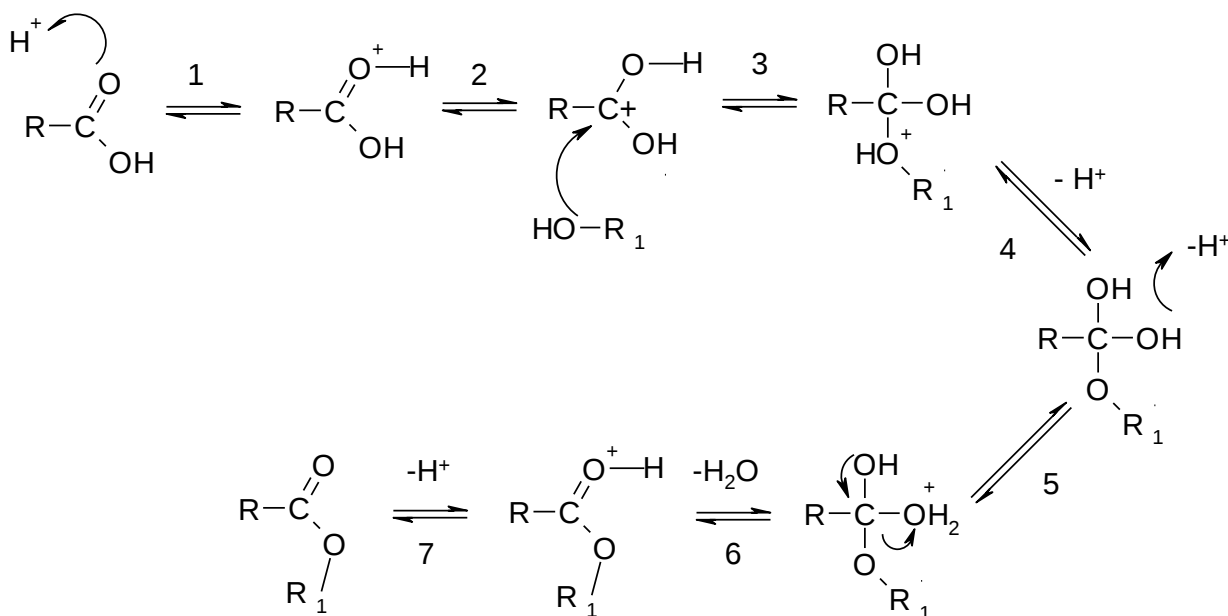


Figura 8. Mecanismo da reação de esterificação via catálise ácida.

A etapa inicial corresponde à protonação do ácido carboxílico ou graxo, dando origem a um carbocátion, que posteriormente interage com uma molécula de álcool. Essa reação em temperatura ambiente é muito lenta, no entanto, os reagentes podem ser aquecidos na presença de catalisadores ácidos convencionais como: H_2SO_4 , HF , H_3PO_4 , HCl , etc. para acelerar o processo (BRAGA, 2008). A esterificação etílica é a mais comum no Brasil, devido o país ser um grande produtor de etanol. Além disso, o etanol apresenta as vantagens de ter origem renovável e de não ser tóxico (OLIVEIRA *et al.*, 2007).

3.5. Catálise Heterogênea

Geralmente, as reações de esterificação são processadas na presença de catalisadores ácidos, como os ácidos inorgânicos H_2SO_4 , HCl e HF , entre outros. Porém, o problema no uso desses ácidos é que eles são corrosivos e poluidores, isto é, por serem catalisadores homogêneos geram resíduos causados pela dificuldade no processo de descarte (REZENDE, 2005). Ademais, a utilização de catalisadores homogêneos dificulta a separação do produto da reação do meio reacional.

Dessa forma, uma alternativa para síntese desses ésteres que seja menos poluente e corrosiva seria a utilização de catalisadores sólidos ácidos (PETERS, 2006). Estes catalisariam tanto a reação direta (esterificação) como a reação inversa (hidrólise do éster). De fato, com o uso desses catalisadores, há formação de uma menor quantidade de resíduos e uma fácil separação do produto do meio reacional (CAMPANATI, 2003). E pelos mesmos serem menos poluentes, corrosivos e ecologicamente corretos é mais vantajoso e interessante estudar este processo usando catalisadores heterogêneos, tais como os superácidos de zircônia sulfatada, os heteropoliácidos (HPAs), o ácido de nióbio, além das zeólitas, que são até mesmo mais ácidos que os ácidos inorgânicos (DA SILVA, 2005).

3.5.1. Zircônia Sulfatada

Uma grande variedade de óxidos metálicos têm sido muito utilizados em alguns processos industriais como as reações de oxidação, redução e também aquelas catalisadas por ácidos ou bases (GARCIA, 2006). O óxido de zircônio tem uma superfície que apresenta atividade catalítica para essas reações. A zircônia, como também é chamado o óxido de zircônio (ZrO_2),

adquire uma atividade catalítica superior quando modificada com ânions, em especial o sulfato (HONG, 1999). A zircônia sulfatada é considerada como um sólido superácido, pois a sua acidez quando determinada pelo método de Hammet é $H_0 \leq -16,4$, sendo que os sólidos são considerados superácidos quando apresentam uma acidez superior à do ácido sulfúrico e, este possui uma acidez de $H_0 = -11,9$. Existe, ainda, um outro parâmetro de superacidez, que é a capacidade de isomeração do *n*-butano, já que essa reação ocorre na presença de ácido sulfúrico 100 % em temperaturas baixas. A zircônia sulfatada (SO_4/ZrO_2) é capaz de promover a isomeração do *n*-butano em isobutano em temperatura ambiente (HINO *et al*, 2006).

Ambos os sítios ácidos, de Bronsted e de Lewis estão presentes no sólido zircônia sulfatada e a natureza desses sítios ainda é objeto de muitos estudos. Na **Figura 9** está representada a estrutura proposta por Garcia (2006) para a zircônia sulfatada, nesse esquema o íon metálico atua como sítio ácido de Lewis, já o sítio ácido de Bronsted é atribuído aos hidrogênios dos grupos sulfatos que foram incorporados ao óxido de zircônio.

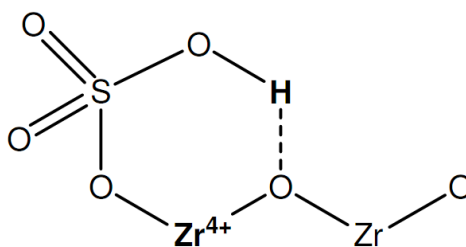


Figura 9. Representação estrutural da zircônia sulfatada.

Devido às suas propriedades superácidas a zircônia sulfatada mostra uma alta atividade na transesterificação de vários óleos vegetais e na esterificação de ácidos graxos sob pressão ambiente e em temperatura de 100 °C, além disso, ela apresenta uma alta seletividade para esses dois tipo de reação para produção de biocombustível (PETCHMALA *et al*, 2010).

Hino e colaboradores (2006) fizeram estudos sobre a superfície da zircônia sulfatada por análises térmicas e espectroscopia fotoeletrônica de raios X e, propuseram a estrutura da superfície como a combinação do SO_4 com o Zr em uma ponte bidentada (**Figura 10**). A dupla ligação S=O no sulfato complexado é muito mais forte do que uma simples em um sulfato metálico. Assim, a força ácida o sítio de Lewis através da espécie Zr^{4+} , se torna claramente maior pelo efeito indutivo da ligação S=O no complexo, como está ilustrado na pelas setas no esquema que representa a superfície da zircônia sulfatada.

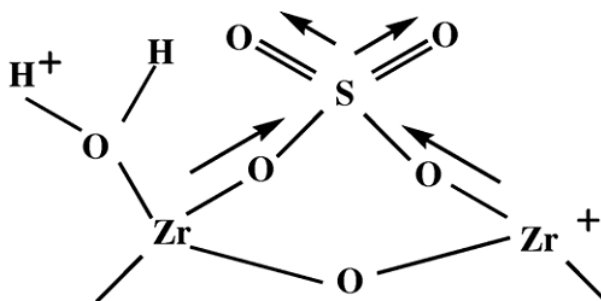


Figura 10. Estrutura da superfície da zircônia sulfatada (HINO *et al*, 2006).

Os sítios ácidos de Lewis podem ser convertidos em sítios ácidos de Bronsted através da transferência de próton, isso ocorre na presença de água. Ou seja, os sítios ácidos de Bronsted é resultado das hidroxilas originadas da interação da água com moléculas de sulfato. Estudos mostraram que os sítios ácidos de Bronsted também podem ser gerados pela interação de hidrocarbonetos com os sítios ácido de Lewis.

Alguns fatores relevantes influenciam as propriedades catalíticas da zircônia sulfatada, são estes: o tipo de óxido de zircônio precursor, os agentes de precipitação e sulfatação e também a temperatura de calcinação. Geralmente os precursores do óxido de zircônio são $\text{Zr}(\text{OH})_4$,

$\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, e $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$ e as fontes de sulfato mais utilizadas são H_2SO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, H_2S , e SO_2 (GARCIA, 2006). Existem muitos métodos para a síntese da zircônia sulfatada e, ao sintetizá-la é necessário levar em consideração a formação da fase tetragonal no material.

A atividade catalítica da zircônia sulfatada é proporcional à quantidade de fase tetragonal presente no material. Onde, a estrutura tetragonal, é estabilizada pelos grupos sulfatos presentes na superfície, sendo assim, ocorre um aumento do caráter ácido de Lewis do centro metálico do material. O óxido de zircônio que possui uma estrutura tetragonal contém em sua superfície hidroxilas que não estão ligadas em ponte em maior quantidade do que observado para o óxido de zircônio que tem uma estrutura monoclinica. De acordo com esse fator, uma maior atividade catalítica é atribuída à zircônia sulfatada que possui uma grande quantidade de fase tetragonal (HONG, 1999; LAM, 2009).

Os óxidos metálicos sulfatados apresentam o inconveniente de serem rapidamente desativados, isso é causado pela perda do grupo sulfato durante o processo no qual está sendo utilizado, transformação da fase tetragonal em monoclinica ou ainda a formação de depósito de carbono. Estudos vêm sendo feitos utilizando a zircônia sulfatada suportada em matrizes que permitam uma maior estabilidade catalítica do material. A zircônia sulfatada é muito utilizada em várias reações orgânicas, que são normalmente catalisadas por ácidos de Bronsted ou de Lewis. Exemplos dessas reações são a alquilação, condensação, esterificação, transesterificação, nitratação, ciclização e isomeração (FURUTA, 2006).

3. METODOLOGIA

4.1. Amostras

A gordura residual proveniente da extração da gordura da semente de cupuaçu foi coletada, no segundo semestre de 2010, na empresa Cupuama, localizada no município de Careiro Castanho – AM; assim, como a gordura de cupuaçu bruta, que foi utilizada como padrão de triglicerídeo para efeito de comparação.

4.2. Determinação da Composição Química por Cromatografia Gasosa

Para a análise cromatográfica, tanto a gordura quanto o resíduo de cupuaçu foram submetidos à derivatização, sendo convertidos aos seus respectivos ésteres metílicos, de acordo com o método oficial AOAC (HORWITZ, 2000). Solução de hidróxido de potássio metanólico foi adicionada à amostra e levada para o banho-maria a 60 °C/10 min, e na sequência foi acrescentado trifluoreto de boro metanólico. Os ésteres metílicos foram extraídos com hexano e lavados com solução saturada de cloreto de sódio (NaCl). Após a separação das fases, a fração hexânica foi passada por uma pequena coluna de sulfato de sódio anidro e em seguida em outra coluna de alumina, para remoção de água e constituintes da gordura que não reagiram completamente. Por fim, os ésteres metílicos resultantes da derivatização da gordura e resíduo foram analisados em cromatógrafo gasoso.

Para a análise cromatográfica foi utilizado o cromatógrafo gasoso Agilent, modelo HP 6890 Plus, *software* Chemstation versão A.10.02, configurado com duas colunas capilares de dimensões idênticas (30 m de comprimento, 0,32 mm de diâmetro interno e espessura do filme de 0,25 µm), em paralelo, uma coluna polar (HP INNOWAX-20) e outra apolar (HP-5), gás de

arraste hidrogênio a 11,7 psi, sistema de injeção automático com volume de injeção de 1 µL, injetor no modo *split* e temperatura de 250 °C, detectores de ionização de chama a 270 °C. A temperatura inicial do forno foi de 107 °C com uma rampa de 7°C/min até a temperatura de 149 °C, isoterma por 54 minutos, subindo 6°C/min até 260°C, isoterma por 1,50 min. Os ésteres metílicos das amostras foram identificados com auxílio de amostras autênticas (Sigma-Aldrich e Carlo Erba). A quantificação foi realizada pelo método de normalização de área, considerando apenas os picos identificados.

O cálculo das massas molares médias da gordura e resíduo de cupuaçu foi efetuado por meio das **Equações 1 e 2** utilizando as percentagens de ácidos graxos determinadas por CG (GARCIA, 2006).

$$MMM = [(M_{iag} - MH) \times Z_i] \quad \textbf{Equação 1}$$

$$MMTG = [3 \times (MMM) + 41] \quad \textbf{Equação 2}$$

onde MMM = massa molar média dos ânions carboxilatos de cadeia longa; M_{iag} = massa molar do ácido graxo i; MH = massa molar de um hidrogênio; Z_i = porcentagem de ácido graxo e MMTG = massa molar do triglicerídeo.

4.3. Caracterização Físico-Química da Gordura e do Resíduo de Cupuaçu

A caracterização físico-química das amostras foram efetuadas seguindo as normas do Instituto Adolfo Lutz (1985) e Moretto & Fett (1989) e os índices físico-químicos foram realizados em triplicata.

4.3.1. Índice de Acidez

O índice de acidez é importante na avaliação do estado de conservação do óleo ou gordura, sendo definido como o número de miligramas de hidróxido necessário para neutralizar 1 g de amostra. À amostra, devidamente homogeneizada e completamente liquefeita, foi adicionada solução de éter-álcool (2:1) neutra e fenolftaleína. A mistura foi titulada com solução de hidróxido de sódio 0,1 mol.L⁻¹ até o aparecimento de coloração rósea.

Cálculo:

$$\text{Índice de Acidez} = \frac{V \times F \times 5,61}{\text{massa da amostra (g)}} \quad \text{Equação 3}$$

V = volume em mL de hidróxido de gasto na titulação

F = fator da solução de NaOH

4.3.2. Índice de Saponificação

O índice de saponificação é um método aplicável a todos os óleos e gorduras e expressa o número de miligramas de hidróxido de potássio necessário para saponificar 1 g de amostra. A amostra deve estar líquida e livre de umidade, para então, ser adicionada a solução alcoólica de hidróxido de potássio a 4 %. O sistema foi acoplado a um condensador e levado à ebulição, para posterior titulação com HCl 0,5 mol.L⁻¹.

Cálculo:

$$\text{Índice de Saponificação} = \frac{V \times F \times 28}{\text{massa da amostra (g)}} \quad \text{Equação 4}$$

V = diferença de volume de HCl gasto nas duas titulações

F = fator da solução de HCl

28 = equivalente grama do KOH

4.3.3. Índice de Peróxido

O índice de peróxido determina todas as substâncias em termos de miliequivalentes de peróxido por 1000 g de amostra, que oxidam o iodeto de potássio nas condições do teste. Essas substâncias são, em geral, consideradas como peróxidos ou outros produtos similares resultantes da oxidação da gordura. Na amostra foi adicionada solução de ácido acético-clorofórmio 3:2, em seguida, solução saturada de KI e água. O sistema foi titulado com solução de tiosulfato de sódio 0,1 mol.L⁻¹.

Cálculo:

$$\text{Índice de Peróxido} = \frac{(A-B) \times N \times 1000 \times F}{\text{massa da amostra (g)}} \quad \text{Equação 5}$$

A = volume em mL da solução de tiosulfato de sódio gasto com a amostra

B = volume da solução de tiosulfato de sódio gasto no branco

F = fator da solução de tiosulfato

4.3.4. Índice de Iodo (Método de Wijs)

O índice de iodo é a medida do grau de instauração de um óleo ou gordura e é expresso em termos de número de centigramas de iodo absorvido por grama da amostra (% de iodo absorvido). À amostra foi adicionada tetracloreto de carbono e a solução de Wijs. Posteriormente,

acrescentou-se uma solução de iodeto de potássio a 15 % para a titulação com tiosulfato de sódio 0,1 mol.L⁻¹ até o aparecimento de uma fraca coloração amarela.

Cálculo:

$$\text{Índice de Iodo} = \frac{(V_A - V_B) \times N \times 12,69}{\text{massa da amostra (g)}} \quad \text{Equação 6}$$

N = normalidade da solução de tiosulfato

V_A = volume em mL gasto na titulação do branco

V_B = volume em mL gasto na titulação da amostra

4.3.5. Densidade

A densidade das amostras em g/cm³ foi determinada utilizando balões volumétricos de 5 mL aferidos a 25 °C.

4.4. Análise por Espectroscopia no Infravermelho

A análise foi realizada utilizando a técnica de reflectância total atenuada (ATR) em um espectrômetro de infravermelho Thermo Scientific IR200 (Nicolet) do Laboratório de Pesquisas e Ensaios de Combustíveis da UFAM (LAPEC). Os espectros das amostras foram obtidos com 32 varreduras e 4 cm⁻¹ de resolução.

4.5. Hidroesterificação

O estudo do processo de hidroesterificação foi realizado em duas etapas, sendo primeira a hidrólise e a segunda a esterificação.

4.5.1. Hidrólise

Os ensaios da hidrólise ácida serão aplicados em diferentes razões molares de água/gordura e diferentes concentrações de ácido sulfúrico no tempo reacional de 90 minutos. Após a acidulação, a mistura ficará em repouso para separação das fases e posterior retirada da fase aquosa por decantação. Serão necessárias duas lavagens com água a 100 °C na fase orgânica, seguida de repouso e decantação para remoção dos resíduos do ácido mineral. A gordura ácida será centrifugada a 5000 rpm por 10 minutos para uma separação mais eficiente da água.

A hidrólise química do resíduo gorduroso foi realizada em reator PARR (modelo 5500), nas temperaturas de 150 e 200 °C, variando o tempo entre 30 e 120 minutos e utilizando uma relação molar resíduo/água igual a 1:20, sendo que ao final de cada reação a porcentagem de ácido graxo livre foi determinada por titulação.

O rendimento da hidrólise foi calculado pela **Equação 7**.

$$\% \text{ Hidrólise} = \frac{(IA2 - IA1) \times 100}{IA1} \quad \text{Equação 7}$$

Onde:

IA1 = índice de acidez inicial

IA2 = índice de acidez final

4.5.2. Testes Catalíticos de Esterificação

Inicialmente, os testes de conversão do resíduo foram efetuados em sistema de refluxo (**Figura 11**) com metanol numa razão molar álcool:amostra igual a 6 e sob aquecimento (temperatura próxima de 100 °C) na presença de catalisador ácido homogêneo. Os catalisadores selecionados foram os ácidos sulfúrico e clorídrico, H_2SO_4 e HCl , respectivamente, na proporção de 1 % em relação à massa da amostra; sendo estes ácidos inorgânicos os mais utilizados por serem de baixo custo e mais acessíveis.



Figura 11. Sistema de refluxo utilizado na reação de esterificação.

A análise dos produtos da conversão foi feita qualitativamente por Cromatografia de Camada Delgada (CCD). A análise quantitativa pelas técnicas de RMN^1H e titulação.

- Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN¹H).

A **Equação 8** descreve o cálculo da conversão em ésteres.

$$C(\%) = 100 \times \left(\frac{A_{ET}}{A_{CH_2}} \right) \quad \text{Equação 8}$$

Nesta equação, *ET* corresponde ao sinal dos prótons metilênicos do quadrupeto relativo ao grupo O-CH₂ do éster etílico em ≈ 4.12 ppm e *CH₂*, ao sinal do C _{α} ligado à carbonila do ácido (≈ 2.32 ppm) e do éster etílico (em ≈ 2.29 ppm). As áreas desses sinais são utilizadas para monitorar o rendimento da reação, onde C é a porcentagem de conversão do ácido graxo ao éster correspondente; A_{ET} e A_{CH₂}, o valor de integração dos sinais *ET* e *CH₂*, respectivamente.

- Titulação

Os produtos de conversão da esterificação serão solubilizados em etanol e titulados com solução de NaOH 0,1 mol.L⁻¹, e o cálculo do rendimento será feito a partir da **Equação 9**.

$$x_{ffa} (\%) = \frac{a_i - a_t}{a_i} (100) \quad , \quad \text{Equação 9}$$

onde, a_i é a acidez inicial da mistura e a_t é a acidez no tempo “t” (CARMO JR, 2009).

O estudo da reação de esterificação será feito em intervalos de tempo variando de 2 a 24 horas. Ademais, para obtenção de um processo mais limpo, a reação de esterificação será processada também na presença de um catalisador heterogêneo do tipo zeolítico e/ou outros

sólidos ácidos desenvolvidos no nosso grupo de pesquisa, respeitando uma proporção de 10 % em massa com relação ao resíduo gorduroso.

Os testes de esterificação por catálise heterogênea do resíduo hidrolisado foram efetuados em reator PARR 5500. A razão molar resíduo hidrolisado:álcool foi de 1:30 utilizando 5 % de catalisador com relação à massa do resíduo hidrolisado. A temperatura de reação variou de 80 a 140 °C e o tempo de 15 a 120 minutos. Antes dos experimentos, o catalisador zircônia sulfatada foi previamente ativado a 300 °C por 15 minutos em uma mufla. Após completada a reação o catalisador foi separado por filtração. A porcentagem de conversão dos ácidos graxos em éster foi calculada pela Equação 9.

4.6. Preparação do Catalisador Zircônia Sulfatada

O catalisador zircônia sulfatada ($\text{SO}_4 - \text{ZrO}_2$) foi preparado utilizando duas metodologias: o método livre de solvente (SUN *et al*, 2005) e o chamado método convencional (GARCIA *et al*, 2008).

4.6.1. Método Livre de Solvente

A partir do método livre de solvente (SUN *et al*, 2005) foi obtido o catalisador denominado ZrS, onde foi utilizada uma razão molar de cloreto de zirconila ($\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) e sulfato de amônio ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) igual a 1:6. Após a homogeneização dos sais em um almofariz de ágata, a mistura permaneceu em repouso à temperatura ambiente por 18 horas, e então foi calcinada a 600 °C durante 5 horas. A partir desse processo foi obtido uma espécie de gel, que foi levado à estufa para secagem durante 2 horas à 100 °C.

4.6.2. Método Convencional

Na metodologia preconizada por Garcia (2008), após a obtenção do óxido de zircônio (ZrO_2) por meio da calcinação de $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ a 600°C por 5 horas, este foi misturado a uma solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ (15 mL/g de ZrO_2) sob agitação durante 24 horas. O sólido obtido foi seco a 100°C e calcinado a 600°C durante 4 horas, recebendo o nome de ZrOS.

4.7. Caracterização do Catalisador Zircônia Sulfatada

4.7.1. Análise por Infravermelho

Os catalisadores foram caracterizados por infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) em um aparelho Thermo Scientific - FT-IR200 utilizando o número de varreduras igual a 128 e uma resolução de 4 cm^{-1} .

4.7.2. Análise por Difração de Raios-X

A análise por difração de raios-X foi realizada em um aparelho SIEMENS, modelo D5000, operando com tubo de cobre, sob 40 KV e 40 mA, com passos de $0,02^\circ$ e faixa de varredura de 0 a 70° de 2θ .

4.7.3. Análise Térmica

A análise termogravimétrica (TG/DTG) foi feita em um aparelho da TA Instruments, modelo SDT2960. Todos os experimentos foram realizados aquecendo-se as amostras até 800 °C a 10 °C/min, em atmosfera de N₂ a 100 mL/min, sendo a α -alumina utilizada como referência para todas as amostras.

4.7.4. Caracterização dos Sítios Ácidos

Neste trabalho, o estudo da acidez dos sólidos foi realizado mediante a adsorção de piridina gasosa, utilizando as técnicas de TG/DTG e FTIR (GUESTI *et al*, 2007; NASCIMENTO *et al*, 2011).

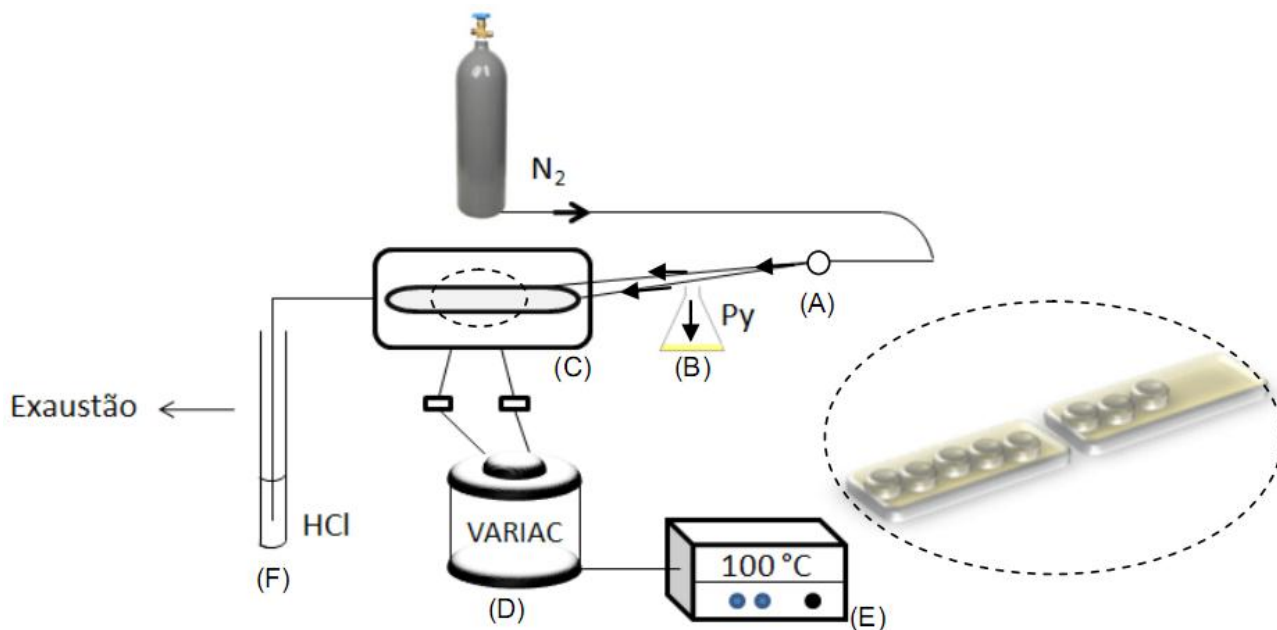


Figura 12. Esquema do sistema de adsorção de piridina gasosa. (A) torneira que direciona a passagem de N₂ ou diretamente para a amostra ou para o reservatório de piridina; (B) reservatório de piridina líquida; (C) tubo de vidro envolto em manta de aquecimento; (D) gerador tipo Variac; (E) controlador de temperatura; e (F) armadilha com solução de HCl 0,1 mol.L⁻¹. No detalhe, os cadinhos onde as amostras eram inseridas (BORGES, 2011).

As amostras, cerca de 50 mg, foram colocadas separadamente em cadinhos de platina e, foram desidratadas a 300 °C por 1 hora em fluxo de N₂ e, após resfriamento até 150 °C, a amostra era então submetida a um fluxo de piridina gasosa diluída em N₂ durante 1 hora. Na sequência, apenas um fluxo de N₂ foi mantido para retirada da piridina fisicamente adsorvida. O sistema utilizado para a adsorção de piridina gasosa está esquematizado na **Figura 12**.

Após esse processo, as amostras foram analisadas por TG/DTG e FTIR. A análise termogravimétrica foi efetuada sob fluxo de N₂ (100 mL/min), em um intervalo de temperatura de 25 a 800 °C e rampa de temperatura de 10 °C /min.

O número de sítios ácidos foi calculado a partir da massa total (M_{total}) da amostra com piridina adsorvida (amostra Py) analisadas por TG/DTG, tendo o cuidado de subtrair a massa perdida entre 25 e 250 °C (M_{250}), geralmente água e/ou piridina fisicamente adsorvida), obtendo-se assim a massa da amostra anidra; Desta forma, a quantidade de massa perdida entre 250 e 800 °C foi normalizada para 1 g, dividindo o valor obtido pela massa anidra. O mesmo cálculo foi realizado usando a curva TG/DTG para a amostra sem piridina adsorvida. A massa de piridina adsorvida é igual a diferença entre os valores normalizados para a amostra com e sem piridina adsorvida. Em fim, o número de moles de piridina adsorvida foi determinado utilizando a massa molar da piridina (MM_{Py}), estes cálculos podem ser representados pela seguinte equação:

$$n_{Py} = \frac{\{[M_{Py}/(M_{total}-M_{250})] - [M_{800}/(M_{total}-M_{250})]\}}{MM_{Py}} \quad \text{Equação 10}$$

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Determinação da Composição Química da Gordura e do Resíduo de Cupuaçu por Cromatografia Gasosa

A composição química da gordura e resíduo de cupuaçu foi determinada pela média dos percentuais de áreas obtidos para cada um dos ésteres metílicos de ácidos graxos identificados nos cromatogramas obtidos em coluna apolar e polar, através da comparação com os tempos de retenções dos padrões. Na **Figura 13** é apresentado o perfil cromatográfico representativo dos ésteres metílicos resultantes da derivatização da gordura.

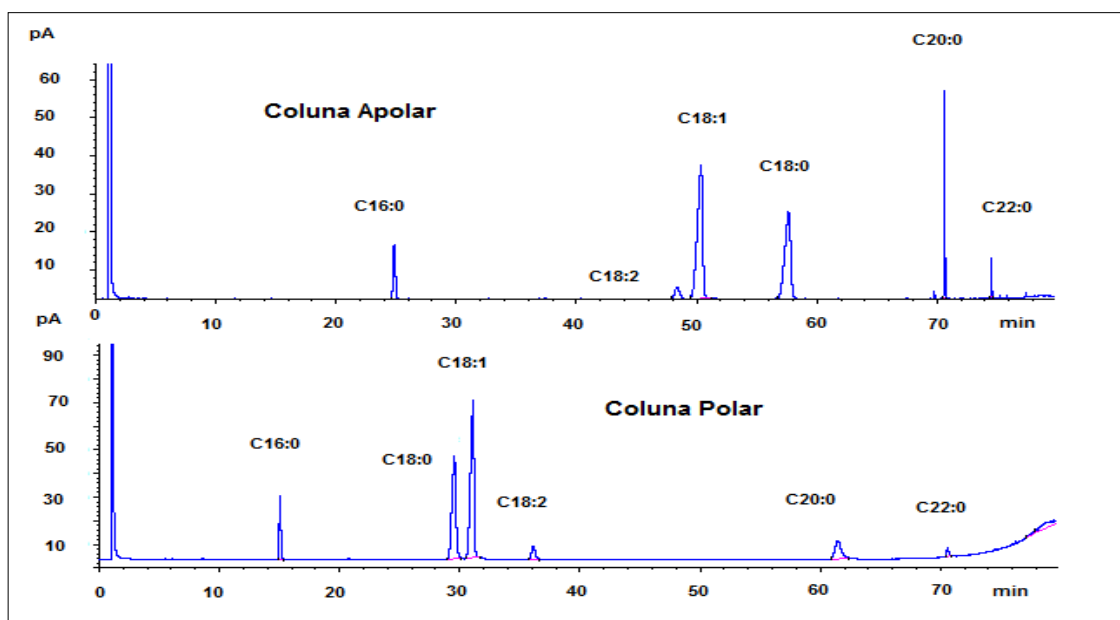


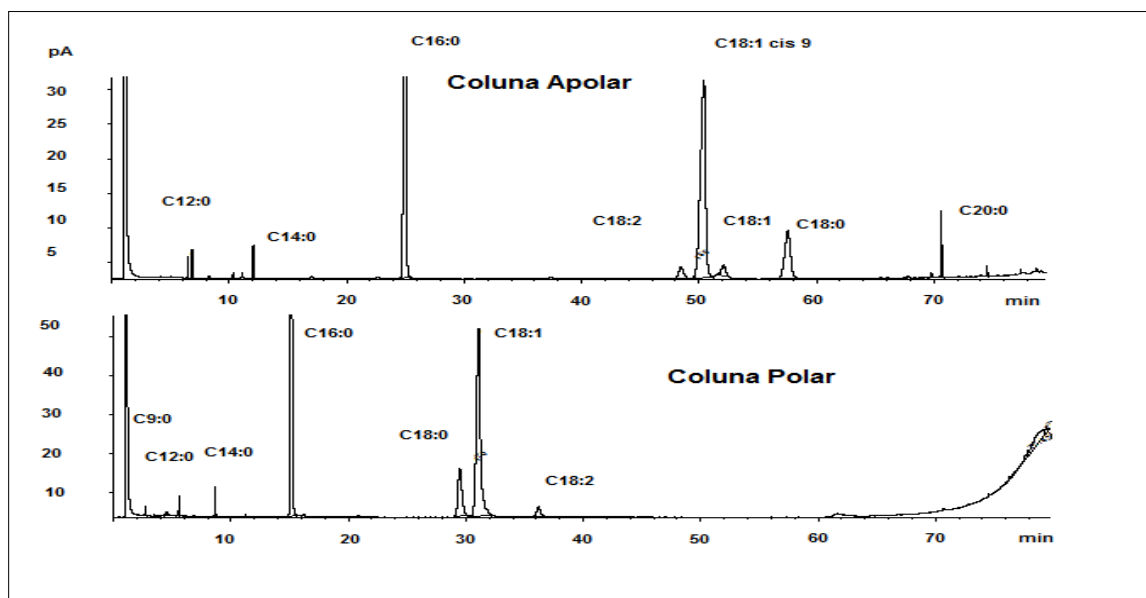
Figura 13. Cromatogramas dos ácidos graxos constituintes da gordura de cupuaçu, obtidos por cromatografia gasosa em colunas apolar e polar.

A **Tabela 2** mostra a percentagem em ácidos graxos encontrada para a gordura de cupuaçu. Foi possível identificar mais de 96 % dos ácidos graxos constituintes da gordura de cupuaçu, sendo 50,08 % em ácidos graxos saturados e 46,31 % em ácidos graxos insaturados.

Tabela 2. Composição quantitativa dos ácidos graxos identificados na gordura de cupuaçu.

Éster metílico	% de Área (coluna apolar)	% de Área (coluna polar)	% de Área (média)
C 16:0	7,840	7,513	7,6765
C 18:2	3,770	3,742	3,756
C 18:1	43,892	41,216	42,554
C 18:0	32,360	30,685	31,5225
C 20:0	10,531	8,442	9,4865
C 22:0	1,607	1,195	1,401
Σ	100	92,739	96,396

A **Figura 14** apresenta os cromatogramas referentes ao resíduo de cupuaçu e a **Tabela 2** mostra a percentagem em ácidos graxos.

**Figura 14.** Cromatogramas dos ácidos graxos constituintes do resíduo de cupuaçu, obtidos por CG-FID em colunas apolar e polar.

Foram identificados mais de 98% dos ácidos graxos constituintes do resíduo de cupuaçu (**Tabela 3**), sendo 56,88 % em ácidos graxos saturados dentre estes, o ácido palmítico (C 16:0) em maior quantidade (43,60 %), seguido do ácido esteárico (C 18:0) com 9,60 %.

Tabela 3. Composição quantitativa dos ácidos graxos identificados no resíduo de cupuaçu.

Éster metílico	% de Área (coluna apolar)	% de Área (coluna polar)	% de Área (média)
C 9:0	-	0,254	0,254
C 12:0	0,409	0,394	0,4015
C 14:0	1,063	0,979	1,021
C 16:0	44,651	42,566	43,6085
C 18:2	2,032	1,886	1,956
C 18:1 cis 9	37,478	37,768	37,623
C 18:1 trans 9	1,705	-	1,705
C18:0	10,089	9,119	9,604
C20:0	1,991	-	1,991
Σ	99,418	92,966	98,164

A gordura e o resíduo apresentaram uma composição química baseada nos seguintes ácidos graxos: palmítico (C 16:0), linoléico (C 18:2), oléico (C 18:1), esteárico (C 18:0) e araquídico (C 20:0).

É interessante notar que, embora a presença de ácido behênico (C 22:0) e ácido araquídico (C 20:0) no resíduo gorduroso confirmem a presença da gordura de cupuaçu, a grande concentração de ácido palmítico sugere que o mesmo não tem origem apenas da gordura de cupuaçu, mas de outro óleo vegetal que também é extraído no mesmo extrator da própria empresa Cupuama, o óleo de palma.

A **Figura 15** ilustra essa comparação, entre os ácidos graxos constituintes da gordura e resíduo de cupuaçu, respectivamente.

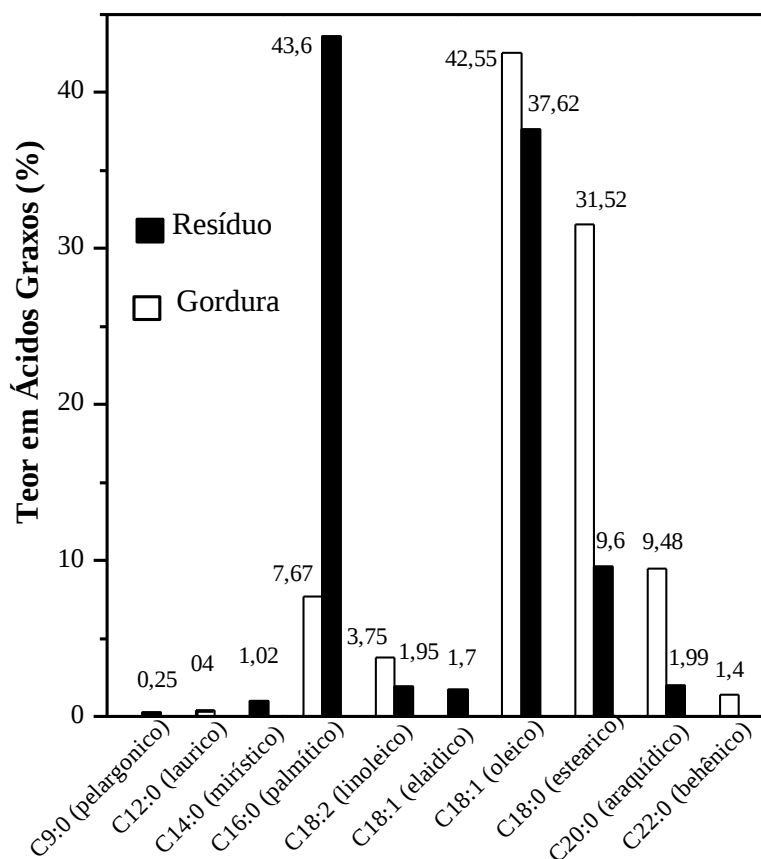


Figura 15. Ácidos graxos constituintes da gordura e resíduo de cupuaçu.

Com base nas composições químicas foi possível calcular a massa molar da gordura e do resíduo de cupuaçu através da aplicação das **Equações 1 e 2**. Desta forma, foi calculado para a gordura uma massa molar igual a $893,287 \text{ g mol}^{-1}$ e para o resíduo, $845,1389 \text{ g mol}^{-1}$.

5.2. Caracterização Físico-Química do Resíduo e Gordura de Cupuaçu

5.2.1. Índice de acidez

A **Figura 16** apresenta o índice de acidez (mgKOH/g) encontrado para a gordura e resíduo de cupuaçu.

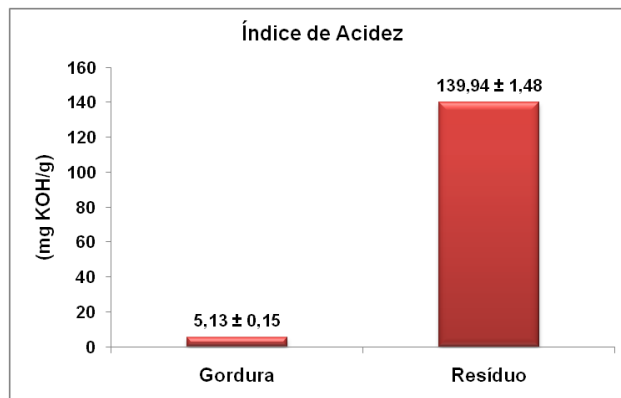


Figura 16. Índice de acidez da gordura e resíduo de cupuaçu.

O resíduo de cupuaçu apresentou um índice cerca de vinte e sete vezes superior ao da gordura. Este valor é compatível com matérias-primas que não sofreram qualquer processo de refino, servindo como indicativo do grau de degradação da matéria-prima. Neste caso, o valor alto do índice de acidez pode ser atribuído ao elevado grau de hidrólise sofrido pelo resíduo, justificado pelo fato de tal resíduo estar exposto à apreciáveis quantidades de água, por um longo período de tempo, nos depósitos de estocagem. Em amostras de óleos vegetais refinados, o teor de ácidos graxos livres é inferior a 1 % (LÔBO, 2009).

5.2.2. Índice de saponificação

A **Figura 17** mostra o índice de saponificação encontrado para a gordura e resíduo de cupuaçu.

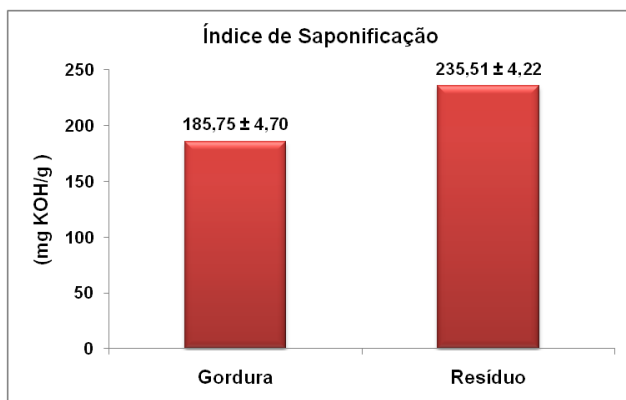


Figura 17. Índice de saponificação da gordura e resíduo de cupuaçu.

O índice de saponificação (IS) é definido como a quantidade em mg de KOH necessário para saponificar 1,0 g de matéria-prima, ou seja, para neutralizar os ácidos graxos livres e ácidos graxos combinados na forma de glicerídeos. É inversamente proporcional ao peso molecular médio dos ácidos graxos dos glicerídeos presentes e é importante para demonstrar a presença de óleos ou gorduras de alta proporção de ácidos graxos de baixo peso molecular. Assim, quanto menor for o peso molecular do ácido graxo maior será o índice de saponificação do óleo ou gordura. Observa-se na **Figura 17** que o IS do resíduo é bem mais elevado que o IS da gordura o que mostra que o resíduo possui menor peso molecular em ácidos graxos que a gordura, fato este que pode ser confirmado através das análises de CG-FID (**Tabela 3**).

5.2.3. Índice de Peróxido

A **Figura 18** ilustra o percentual do índice de peróxido encontrado para a gordura e resíduo de cupuaçu.

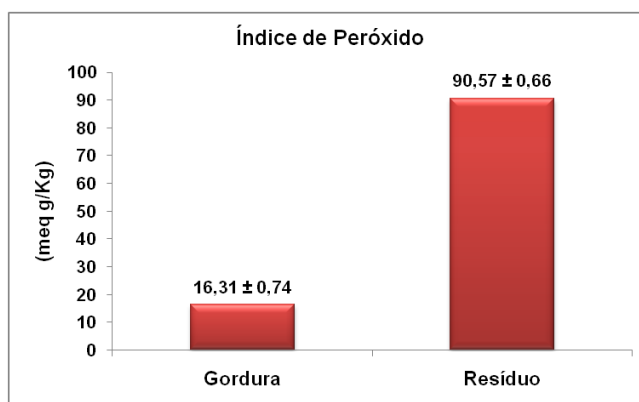


Figura 18. Índice de peróxido da gordura e resíduo de cupuaçu.

O índice de peróxido (IP) determina todas as substâncias, em termos de miliequivalentes de peróxido por 1000 g da amostra, que oxidam o iodeto de potássio nas condições do teste. Estas substâncias são geralmente consideradas como peróxidos ou outros produtos similares resultantes da oxidação da gordura. Portanto, se a matéria-prima possuir um elevado conteúdo em ácidos graxos insaturados apresentará maior sensibilidade à oxidação. Como observado na **Figura 19** o IP encontrado para o resíduo é bem mais elevado quando comparado com o IP encontrado para a gordura. Isto pode ser explicado pela significativa exposição do resíduo ao oxigênio, aumentando a concentração de compostos polares. Este fato, ainda, mostra que os ácidos graxos constituintes do resíduo têm mais insaturações do que os ácidos graxos da gordura (DUMONT *et al*, 2007). Tal característica também pode ser confirmada pelas análises de CG-FID vistas anteriormente.

5.2.4. Índice de iodo

A **Figura 19** mostra o índice de iodo encontrado para a gordura e resíduo de cupuaçu. O índice de iodo (II) é a medida do grau de insaturação de óleos ou gorduras. É um dos meios mais comumente utilizados para se inferir sobre a susceptibilidade da matéria-prima à oxidação. A

partir da **Figura 19** observa-se que a gordura apresenta um maior teor em ácidos graxos insaturados, comparado com o resíduo, estando, desta forma, mais susceptível à oxidação.

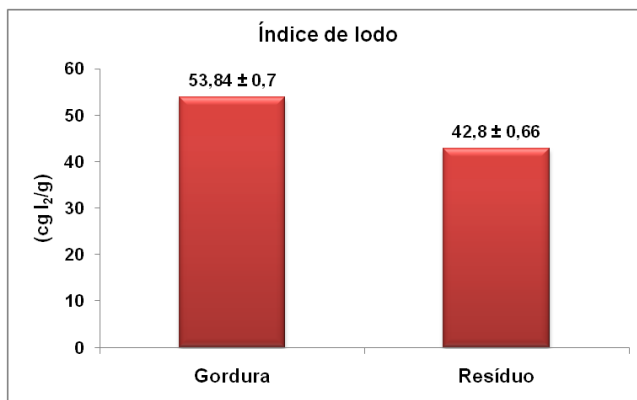


Figura 19. Índice de iodo da gordura e resíduo de cupuaçu.

Somado aos resultados da composição em ácidos graxos, obtidos por cromatografia gasosa, o menor índice de iodo encontrado para o resíduo (**Figura 19**), revelou um maior grau de hidrogenação, com aumento do teor de ácidos graxos saturados e monoinsaturados neste.

Por fim, a massa específica encontrada para a gordura foi de $0,8915 \pm 0,0003 \text{ g/cm}^3$ e para o resíduo $0,8922 \pm 0,0064 \text{ g/cm}^3$.

5.3. Testes de esterificação do resíduo gorduroso por Catálise Ácida Homogênea

A partir da análise por CCD do resíduo utilizando o sistema eluente hexano:éter etílico: ácido acético na proporção de 80:16:4, foi possível observar a grande concentração de ácidos graxos livres no resíduo gorduroso em relação ao triglicerídeo (**Figura 20**), sendo que o resíduo apresentou um perfil cromatográfico bastante parecido com o do ácido graxo (ácido oléico).

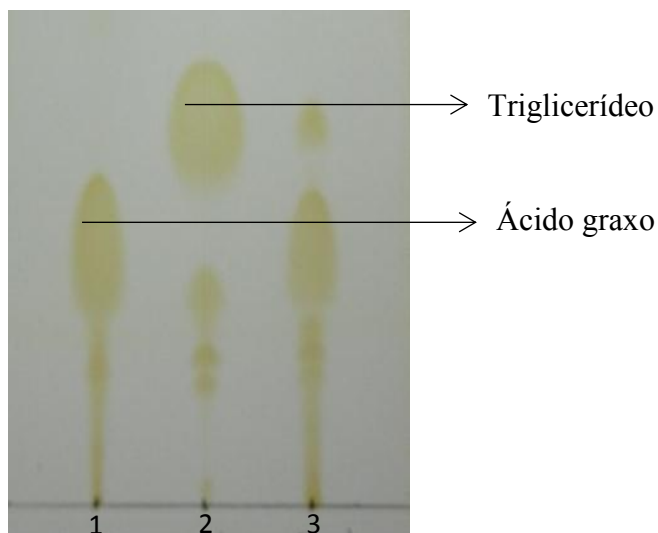


Figura 20. Placa de CCD: 1. Ácido graxo; 2. Gordura de Cupuaçu; 3. Resíduo Gorduroso.

Na **Figura 21** temos o espectro no infravermelho da gordura e do resíduo de cupuaçu. As absorções compreendidas entre 3200 e 2800 cm^{-1} são relativas aos modos de estiramento da ligação C-H de olefinas e estiramentos simétrico e assimétrico do grupo CH_2 .

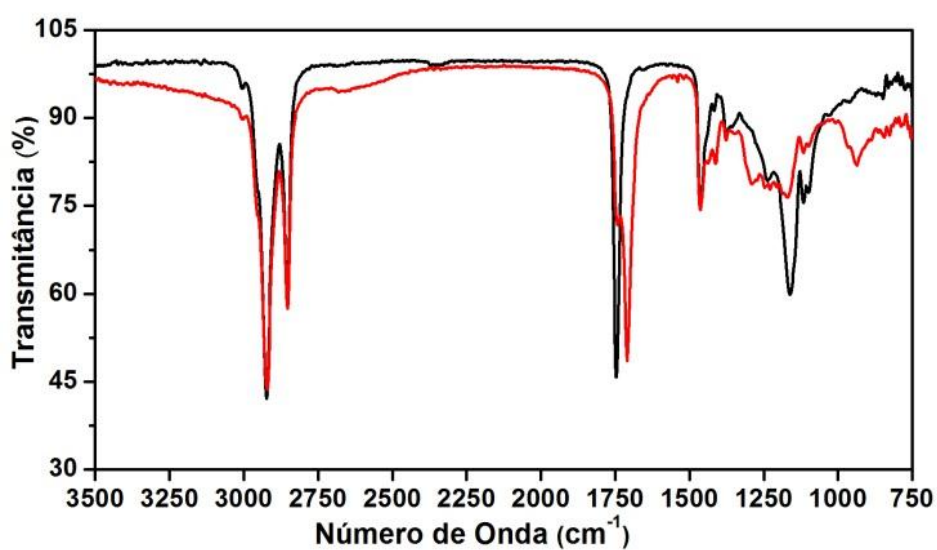


Figura 21. Espectro no infravermelho da gordura (preto) e do resíduo de cupuaçu (vermelho).

Na região espectral próxima de 1750 cm^{-1} , a absorção de forte intensidade é atribuída à vibração de estiramento assimétrico do $\text{C}=\text{O}$, observado tanto na gordura quanto no resíduo, evidenciando o grupamento de ésteres de triglicerídeos. A absorção de média intensidade em 1464 cm^{-1} é atribuída à deformação angular simétrica no plano para CH_2 . O espectro apresenta uma diferença marcante na região de 1400 a 750 cm^{-1} onde o espectro da gordura apresenta uma absorção de moderada intensidade enquanto que o resíduo apresenta picos ainda mais reduzidos.

Mediante as análises de índice de acidez, CCD e FTIR, que indicaram elevada concentração de ácidos graxos livres no resíduo, sua conversão a ésteres foi favorecida pelo processo de esterificação via catálise ácida. Neste caso foi empregado o catalisador H_2SO_4 (**Figura 22**), justificado pelas suas propriedades anidras, já que a água diminui consideravelmente o rendimento da esterificação.

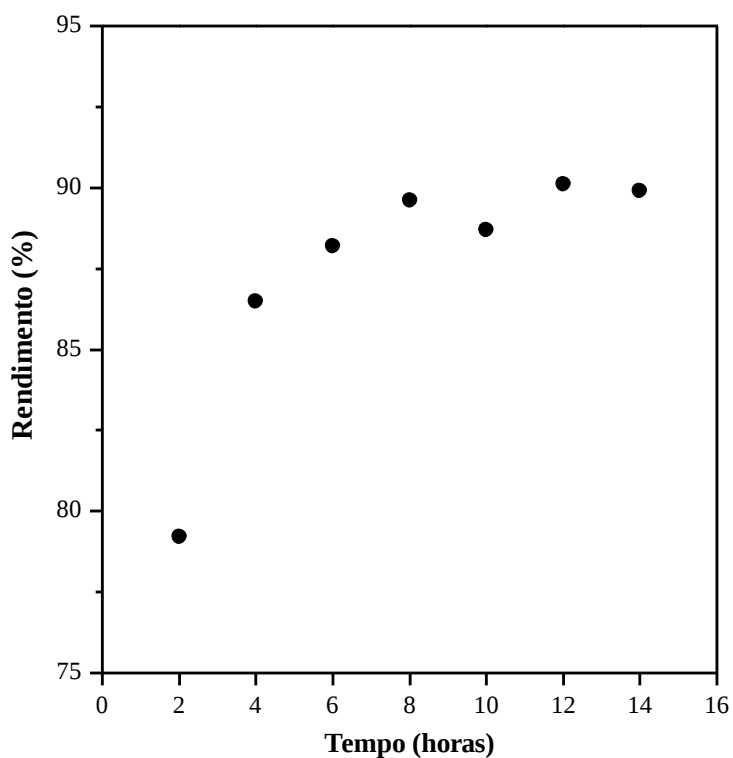


Figura 22. Conversão da reação de esterificação do resíduo de cupuaçu, usando razão molar resíduo:metanol igual a 6 na presença do catalisador H_2SO_4 .

Além disso, Camacho *et al* (2005) mostrou que o ácido sulfúrico apresentou ótimas conversões na esterificação dos ácidos graxos do óleo de palma. Dessa forma foi utilizado H_2SO_4 na proporção de 1 % em massa e razão molar resíduo:metanol igual a 6.

A **Figura 23** exibe os resultados da titulação dos produtos de conversão obtidos por meio da esterificação do resíduo, em intervalos de tempo entre 2 e 14 horas. No tempo reacional de 2 horas já se obteve uma boa conversão, de 79,40 %, sendo alcançado um máximo no tempo de 12 horas (90,12 %). Contudo, não foi observada variação acentuada na conversão entre 4 e 14 horas.

A **Figura 24** exibe as amostras do resíduo gorduroso **(a)** e do produto de conversão da reação de esterificação homogênea ácida **(b)** para comparação.

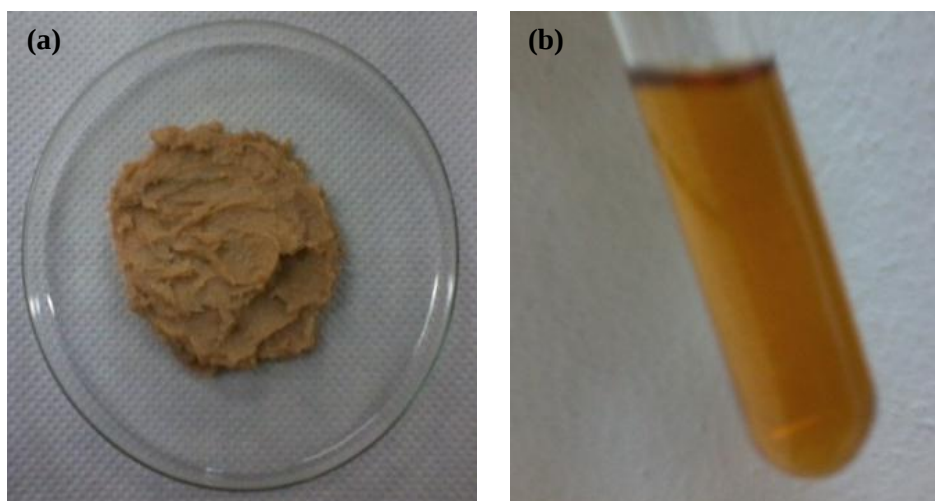


Figura 23. (a) Resíduo gorduroso; (b) Biocombustível obtido por esterificação ácida homogênea.

5.5. Ensaio de Hidroesterificação

5.5.1. Hidrólise

O resíduo gorduroso de cupuaçu contendo um teor de 70,32 % de ácidos graxos livres foi submetido ao processo de hidrólise química em reator a fim de aumentar a concentração desses ácidos e melhor adequar a matéria-prima ao processo de esterificação via catálise ácida. Procedimento semelhante foi empregado por Gomes (2009), partindo de óleo residual de peixe com acidez inicial de 28,17 %, o qual obteve um óleo com concentração de ácidos graxos livres superior a 92 %, da reação de hidrólise sob temperatura de 300 °C por uma hora e proporção molar água:óleo igual a 20. Embora a reação tenha operado a uma temperatura mais branda, 200 °C, o resultado da hidrólise do resíduo gorduroso de cupuaçu chegou ao teor de ácidos graxos livres igual a 96,13 % em duas horas (**Tabela 4**). Para fins de comparação, foi realizada, em paralelo, a hidrólise da gordura de cupuaçu sendo alcançado um teor de AGL de 95,14 %, somente em sete horas. As reações foram acompanhadas por meio de titulação em intervalos de 30 minutos.

Tabela 4. Acidez do resíduo gorduroso e gordura de cupuaçu após hidrólise a 200 °C utilizando razão molar água:gordura igual a 20.

Acidez (% em AGL)				
	Inicial	60 minutos	120 minutos	420 minutos
Gordura	2,56	11,97	28,16	95,14
Resíduo	70,32	81,56	96,13	-

5.5.2. Esterificação

Após a reação de hidrólise o produto foi separado da fase aquosa por decantação e, submetido ao processo de esterificação utilizando os catalisadores homogêneos ácido clorídrico e ácido sulfúrico. A catálise homogênea do resíduo hidrolisado foi realizada em sistema de refluxo, o ácido sulfúrico apresentou um melhor desempenho na esterificação onde se atingiu uma conversão de 94,35 % em 10 horas de reação, enquanto o ácido clorídrico converteu 93,12 %, sendo que, o H_2SO_4 apresentou uma conversão superior a 80% em 8 horas de reação (**Figura 24**).

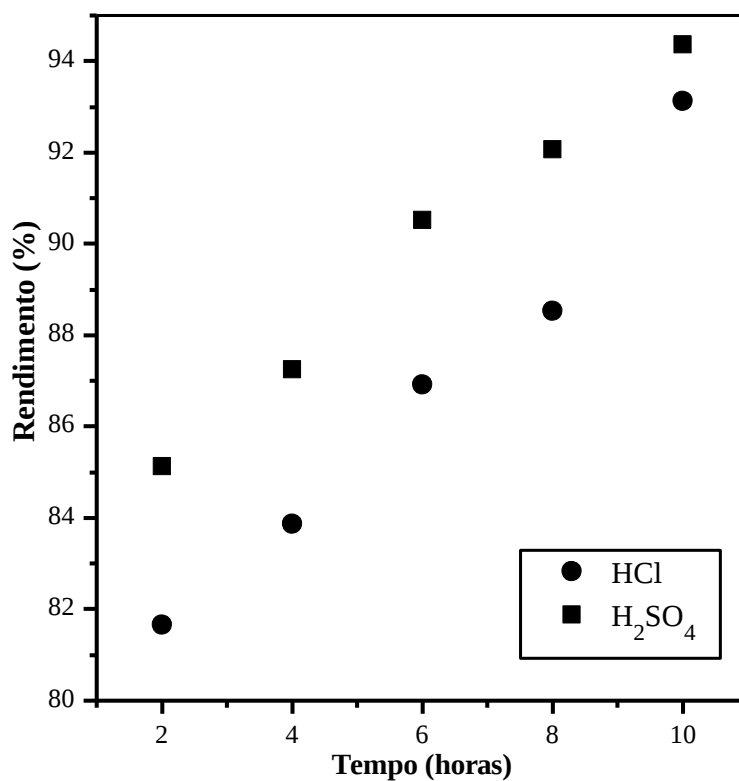


Figura 24. Esterificação de resíduo gorduroso hidrolisado utilizando os catalisadores H_2SO_4 e HCl e metanol com uma razão molar resíduo:metanol igual a 6.

5.6. Esterificação do Resíduo Gorduroso via Catálise Heterogênea

Para a conversão do resíduo via catálise heterogênea foram utilizados catalisadores de zircônia sulfatada que apresentam características superácidas, sendo assim, apropriados para uso na esterificação de matérias-primas com elevada acidez. Tais catalisadores foram caracterizados por DRX, FTIR e acidez, a fim avaliar o desempenho na esterificação.

5.6.1. Caracterização dos catalisadores ZrS e ZrOS

O padrão de raios-X do catalisador ZrS, preparado pelo método livre de solvente, (**Figura 25**) evidenciou uma predominância da fase tetragonal, provavelmente causada pela incorporação de grupos sulfatos, que levam a estabilização desta fase (AKKARI *et al*, 2007; NODA *et al*, 2007). Para ZrOS, óxido de zircônio sulfatado com H_2SO_4 , foram observadas as fases tetragonal e monoclínica, com predominância da última, apesar da incorporação dos grupos sulfatos.

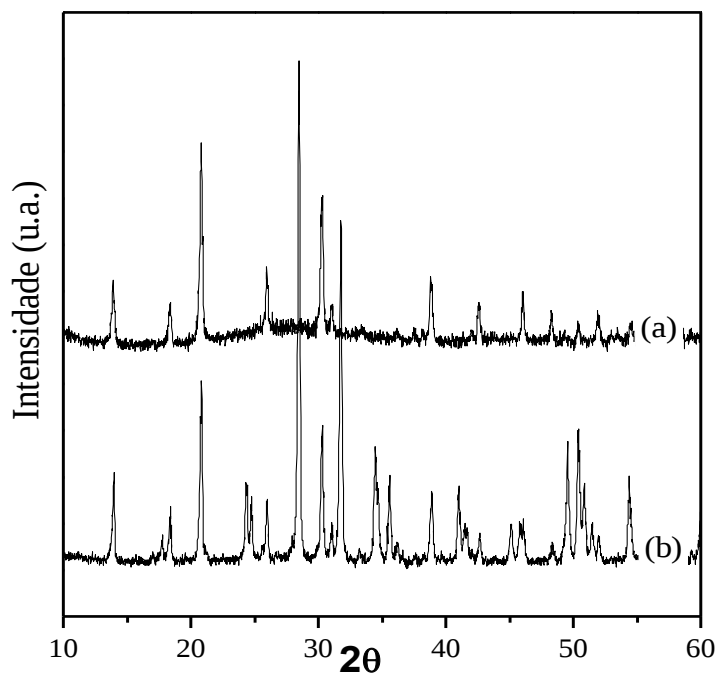


Figura 25. Difratogramas do catalisadores ZrS (a) e ZrOS (b).

Este fato pode indicar que no sólido ZrS ocorreu uma impregnação mais efetiva do que em ZrOS, visto que as reflexões relacionadas à fase tetragonal foram menos intensas comparadas às de ZrS. A temperatura de calcinação, neste caso, também pode influenciar, podendo acarretar em perdas dos grupos sulfatos e consequente formação da fase monoclinica, mais estável, porém, menos ácida (REDDY *et al*, 2009).

Os catalisadores ZrS e ZrOS apresentaram espectros de FTIR semelhantes (**Figura 26**), indicando que as interações entre as espécies de enxofre e o zircônio preparado são equivalentes.

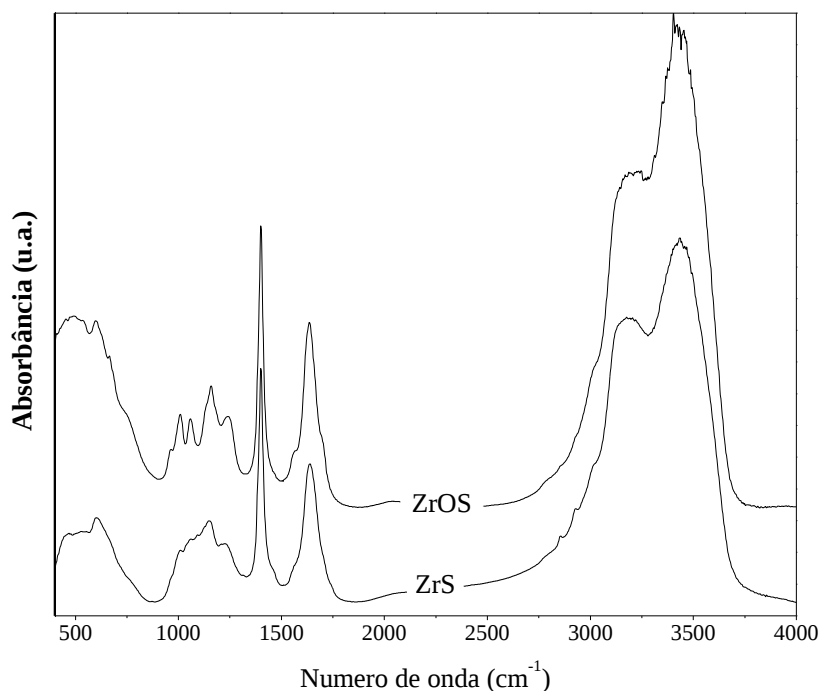


Figura 26. Espectros de infravermelho dos catalisadores ZrS e ZrOS.

A banda larga na região de 3600-2800 cm⁻¹ pode ser atribuída à hidratação das amostras, bem como deformação axial de hidroxila. A região de 1440-1340 cm⁻¹ está associada ao

estiramento da ligação S=O, que aparece deslocado para frequências mais altas, motivado pela presença dos grupos sulfato e pirossulfato (BOYSE *et al*, 1997). O intervalo de 1160 - 900 cm^{-1} representa as interações de deformação da ligação S-O, sendo que em 1220, 1132, 1055 e 999 cm^{-1} são característicos de íons sulfatos coordenados a cátions zircônio (PETCHMALA *et al*, 2010).

As **Figuras 27 e 28** mostram as análises termogravimétricas das amostras ZrS e ZrOS. As duas amostras exibiram grandes perdas de massa nos intervalos entre temperatura ambiente e 300 °C e 500-800 °C.

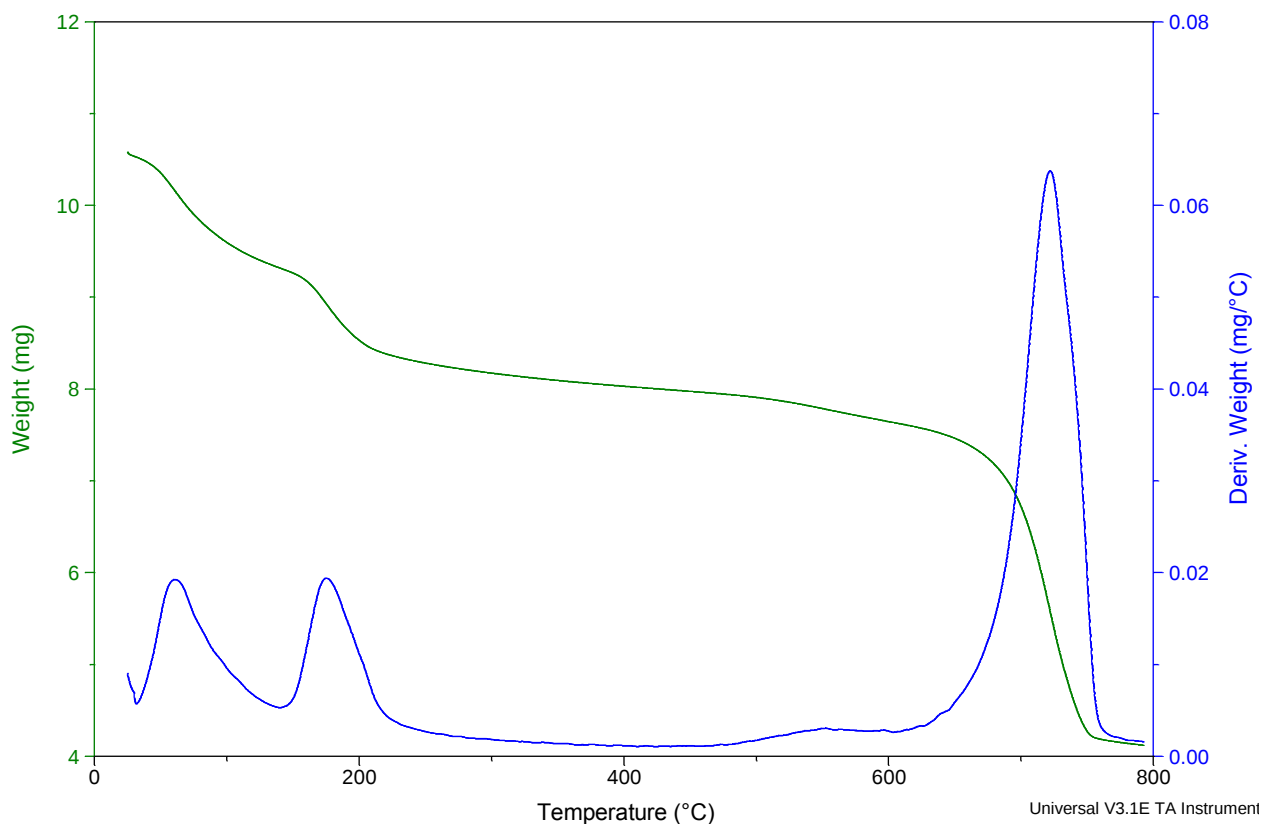


Figura 27. Curva TG/DTG da amostra ZrS.

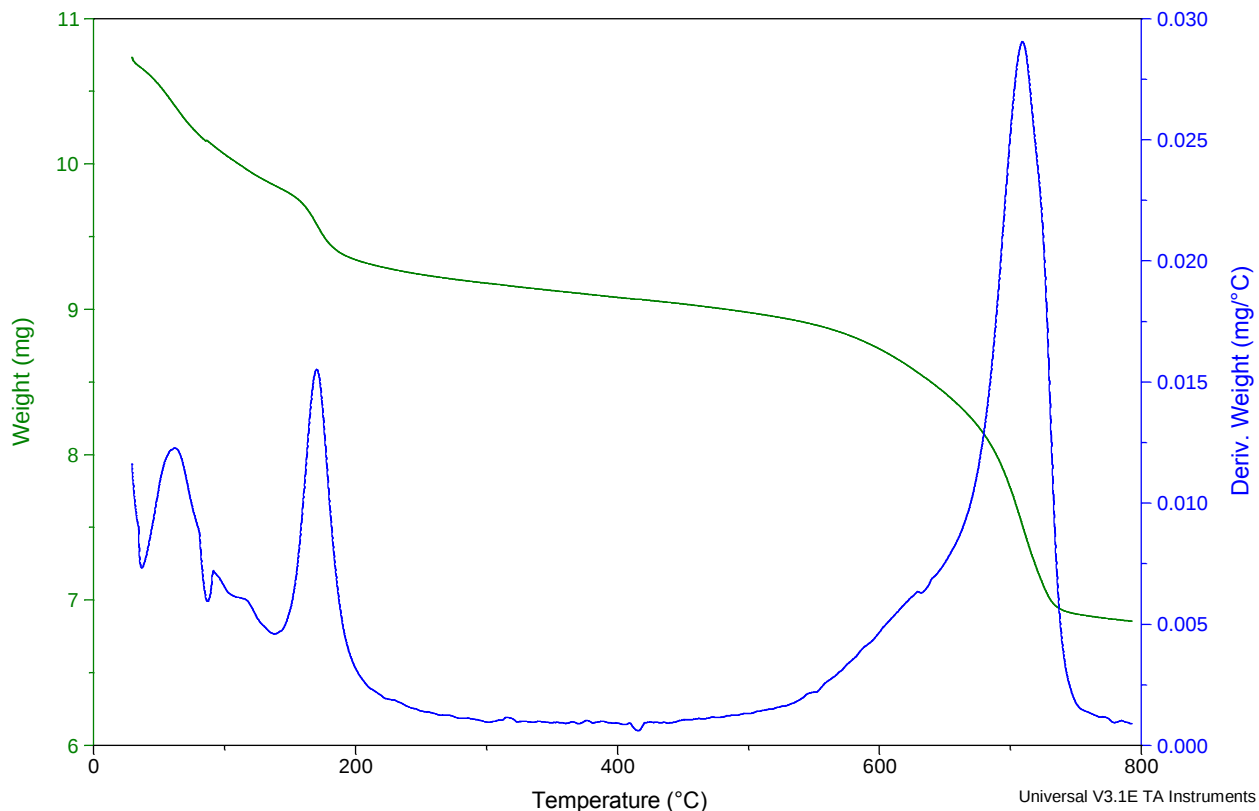


Figura 28. Curva TG/DTG da amostra ZrOS.

A primeira região de perda de massa é relativa principalmente à remoção de água da amostra, já a segunda região de 500-800 °C é relativa à decomposição o grupo sulfato. É possível notar que a perda de massa para amostra ZrS é maior do que para a ZrOS. Na região de 500-800 °C a perda em massa de ZrS e ZrOS é de 35,81 e 19,78 %, respectivamente, indicando que a amostra ZrS possui mais espécies sulfúricas que ZrOS. Assim, provavelmente a amostra ZrS possui mais sítios ácidos que a amostra ZrOS.

5.6.2. Acidez dos Catalisadores

O espectro de infravermelho (**Figura 29**) na região de 1400 a 1800 cm^{-1} das amostras com piridina adsorvida mostraram bandas típicas relacionadas aos sítios ácidos de Lewis (em aproximadamente 1486 cm^{-1}) e Bronsted em 1538 cm^{-1} (BARROS *et al*, 2008).

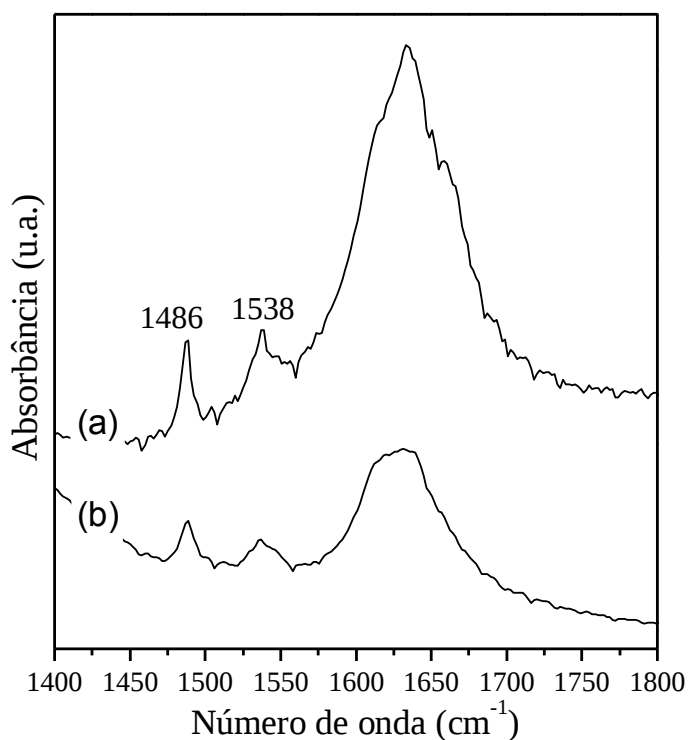


Figura 29. Espectro de IV dos catalisadores ZrOS (a) e ZrS (b) com piridina adsorvida.

As **Figuras 30 e 31** exemplificam uma análise típica por TG/DTG antes e após a adsorção de piridina para uma amostra de zircônia sulfatada. A acidez dos catalisadores, levando em consideração o cálculo dos sítios ácidos utilizando o método de adsorção de piridina gasosa, é mostrada na **Tabela 5**.

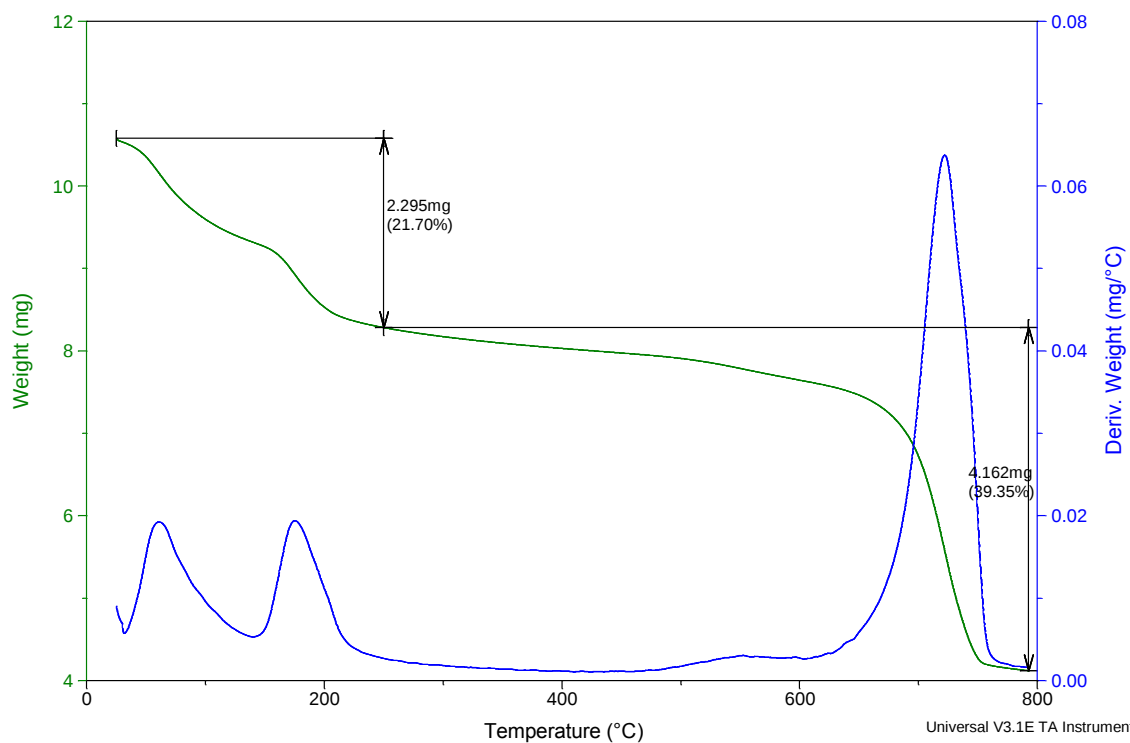


Figura 30. Curva TG/DTG de zircônia sulfatada antes da adsorção de piridina.

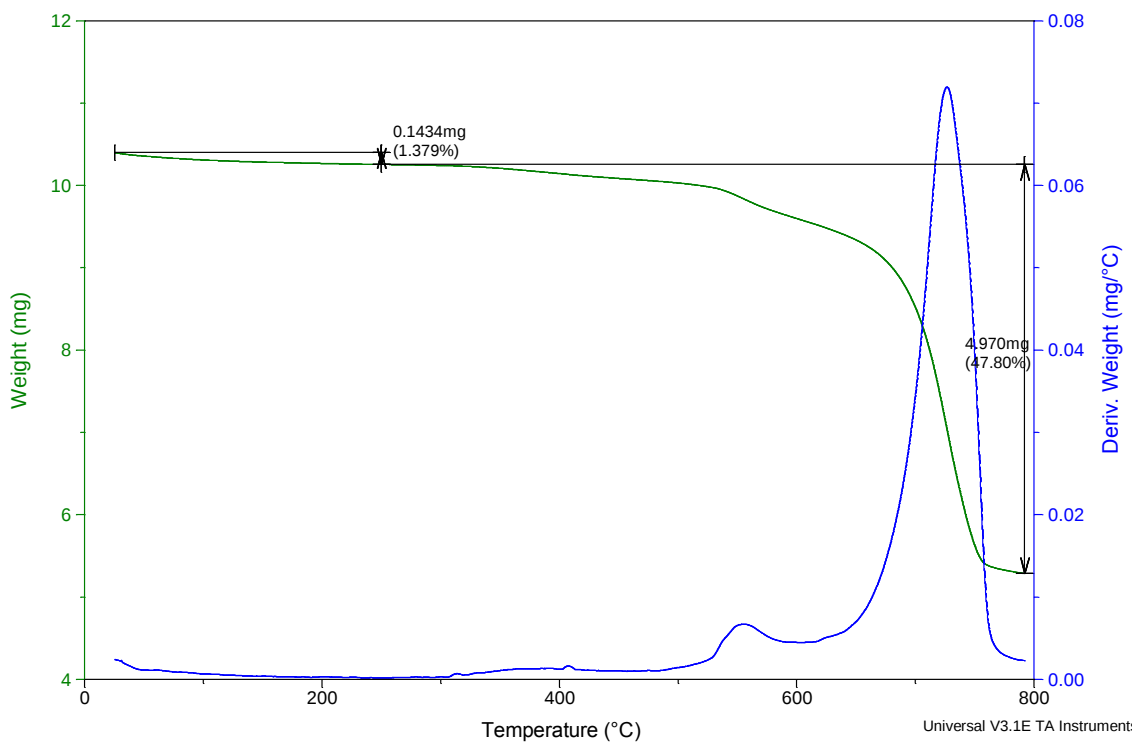


Figura 31. Curva TG/DTG de zircônia sulfatada depois da adsorção de piridina.

Tabela 5. Avaliação dos sítios ácidos dos catalisadores ZrS e ZrOS

Amostra	Número de sítios ácidos ($\mu\text{mol Py/g}$)
ZrS	78,03
ZrOS	34,30

O catalisador ZrS, preparado pelo método livre de solvente foi quem apresentou maior acidez, além de melhor desempenho, na esterificação, estando, portanto, sua performance associada a uma maior densidade de sítios ácidos na sua estrutura.

5.6.3. Ensaios de Esterificação

Na **Figura 32** são mostrados os rendimentos em ésteres metílicos, obtidos através de titulação, para as reações de esterificação do ácido o oléico (AO) e, do mesmo modo, para os resíduos gordurosos de cupuaçu bruto (RC) e hidrolisado (RH). Em todos os ensaios foram empregados os catalisadores ZrS e ZrOS. Para as amostras de resíduos gordurosos de cupuaçu, maior atividade se deu com o uso de ZrS, tanto para reações com o RC quanto para o RH. Essa diferença pode ser atribuída à maior acidez de ZrS devido a predominância da fase tetragonal em sua estrutura, também confirmada por DRX. Acrescenta-se ainda o fato do resíduo na forma hidrolisada favorecer maior rendimento (da ordem de 10 %) ao processo de esterificação com ambos os catalisadores, levando a concluir que o óxido de zircônio sulfatado se torna mais ativo na esterificação quando vem associado ao processo de hidrólise.

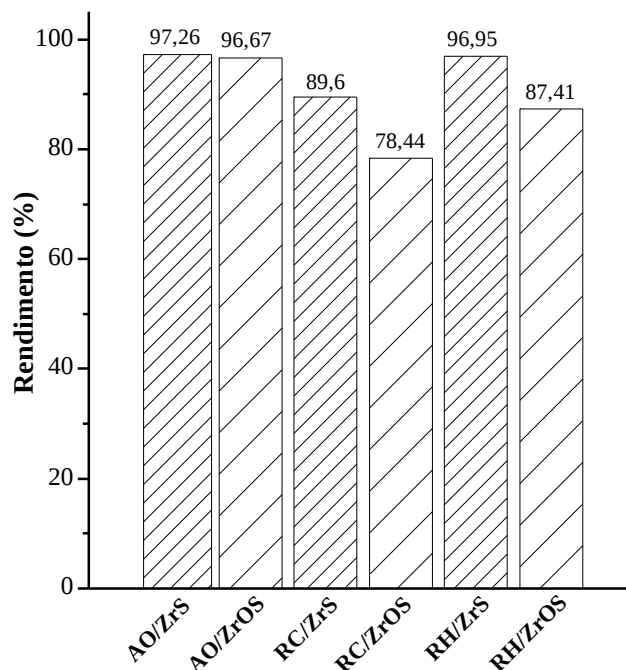


Figura 32. Performance dos catalisadores ZrS e ZrOS na esterificação do ácido oléico (AO), resíduo bruto (RC) e hidrolisado (RH), utilizando 5% de catalisador a 120 °C.

5.6.4. Cinética de esterificação do resíduo hidrolisado utilizando ZrS

Com base nos resultados do ensaio catalítico, o catalisador ZrS foi selecionado para investigar a cinética de esterificação do resíduo hidrolisado. Para tanto, o resíduo foi processado com metanol e etanol em uma razão molar 1:30 em diferentes temperaturas (**Figura 33**). A esterificação com metanol apresentou melhor conversão, alcançando o patamar 86,12 % em 120 minutos de reação a 80 °C, sendo que a partir de 100 °C foi observada uma conversão superior a 90 % no tempo máximo de reação. Na presença de etanol, esta conversão, superior a 90 %, só foi observada para a temperatura máxima estudada (140 °C), onde em 120 minutos de reação se obteve 94,23 % de conversão.

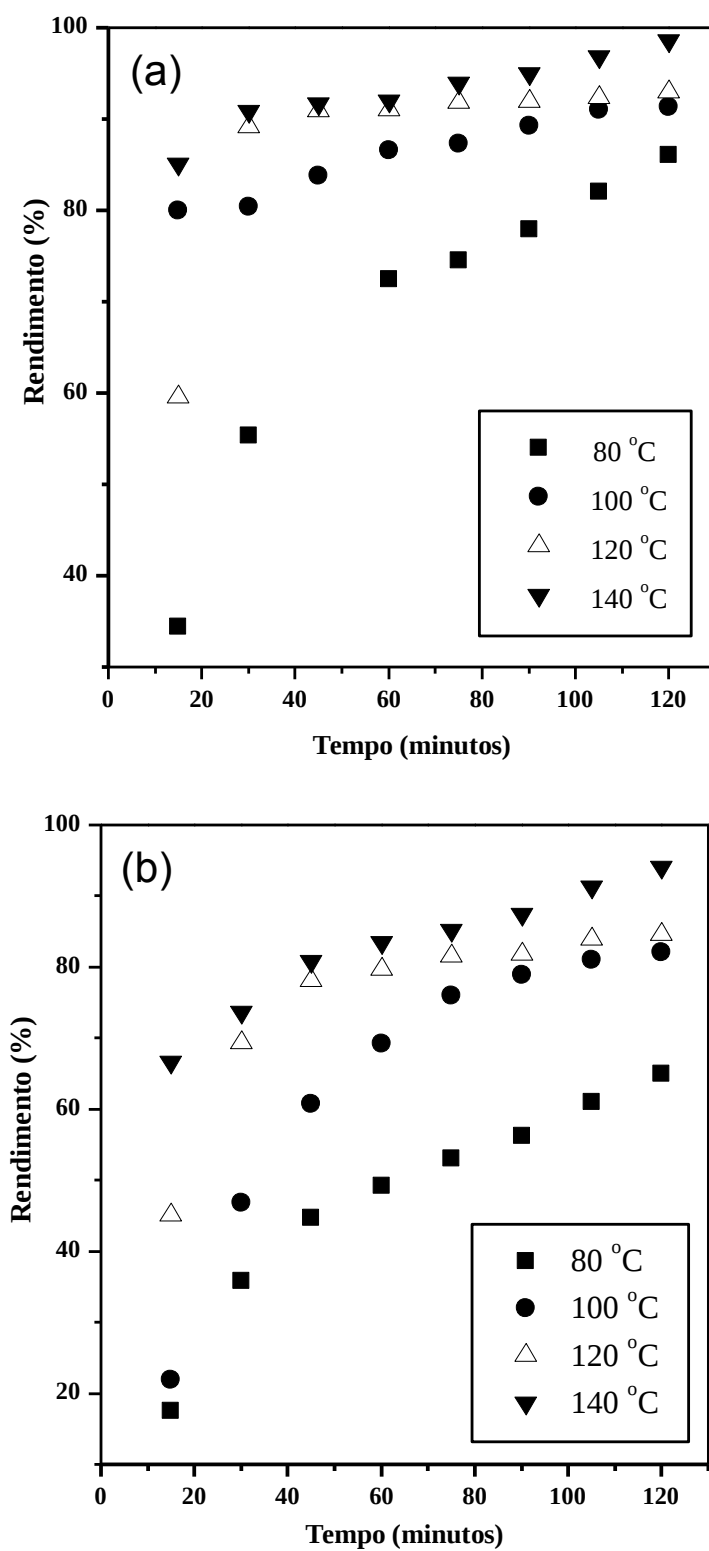


Figura 33. Esterificação do resíduo hidrolisado em diferentes temperaturas utilizando metanol (a) e etanol (b) em uma razão molar 1:30.

As **Tabelas 6 e 7** exibem os parâmetros cinéticos da esterificação com o uso de metanol e etanol, respectivamente. Na presença de metanol, foi obtido um melhor ajuste empregando o modelo cinético de segunda-ordem, ao invés do de primeira ordem. Comportamento semelhante ocorre para as reações com etanol (**Tabela 7**).

Tabela 6. Parâmetros cinéticos para a reação de esterificação do resíduo hidrolisado com metanol em diferentes temperaturas.

Temperatura (K)		353	373	393	413
Primeira ordem	K_1	0,0158	0,0216	0,0287	0,0341
	r^2	0,9910	0,9508	0,9246	0,9755
Segunda ordem	K_2	$4,533 \times 10^{-5}$	$9,199 \times 10^{-5}$	$1,249 \times 10^{-4}$	$2,191 \times 10^{-4}$
	r^2	0,9910	0,9745	0,9896	0,9571

Tabela 7. Parâmetros cinéticos para a reação de esterificação do resíduo hidrolisado com etanol em diferentes temperaturas.

Temperatura (K)		353	373	393	413
Primeira ordem	K_1	0,0117	0,0203	0,0274	0,0277
	r^2	0,9712	0,9941	0,9311	0,8495
Segunda ordem	K_2	$1,639 \times 10^{-5}$	$4,534 \times 10^{-5}$	$6,749 \times 10^{-5}$	$1,336 \times 10^{-4}$
	r^2	0,9975	0,9911	0,9559	0,9589

Considerando que as reações foram realizadas com excesso de álcool, o melhor ajuste para o modelo de segunda ordem pode indicar que há uma interação não estequiométrica entre os ácidos graxos presentes no resíduo gorduroso hidrolisado de cupuaçu e os sítios ativos da

zircônia sulfatada. Além de evidenciar que a velocidade de consumo desses ácidos graxos é maior. Isso pode estar associado ao modo como os íons sulfatos estão arranjados na superfície do óxido de zircônio. De acordo com Hino *et al.* (2006), os modelos propostos para a interação dos íons sulfato com o átomo de zircônio permite o surgimento de uma grande quantidade de sítios ácido de Lewis, os quais podem também serem convertidos a sítios de Brønsted, sendo que os dois tipos de sítios são altamente ativos. O que explicaria a maior complexidade e ordem na reação dos ácidos graxos na presença da zircônia sulfatada.

O efeito da temperatura de reação nas constantes cinéticas foi avaliado aplicando-se a equação de Arrhenius (**equação 11**), o qual evidencia a dependência da constante cinética com relação à temperatura (VYAZOVKIN *et al.*, 1997).

$$\ln[k_n(T)] = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad \text{Equação 11}$$

Os resultados obtidos (**Tabela 8** e **Figura 34**) mostraram uma boa correlação linear das constantes com relação à temperatura. Embora tenha sido possível obter uma melhor correlação quando consideradas as constantes cinéticas de segunda ordem

Tabela 8. Parâmetros termodinâmicos para a reação de esterificação do resíduo hidrolisado.

Modelo cinético	Álcool	E _a	A	r ²
Primeira ordem	metanol	15,79	3,48	0,9940
	Etanol	17,81	5,65	0,8831
Segunda ordem	metanol	30,55	1,57	0,9834
	Etanol	40,70	18,92	0,9786

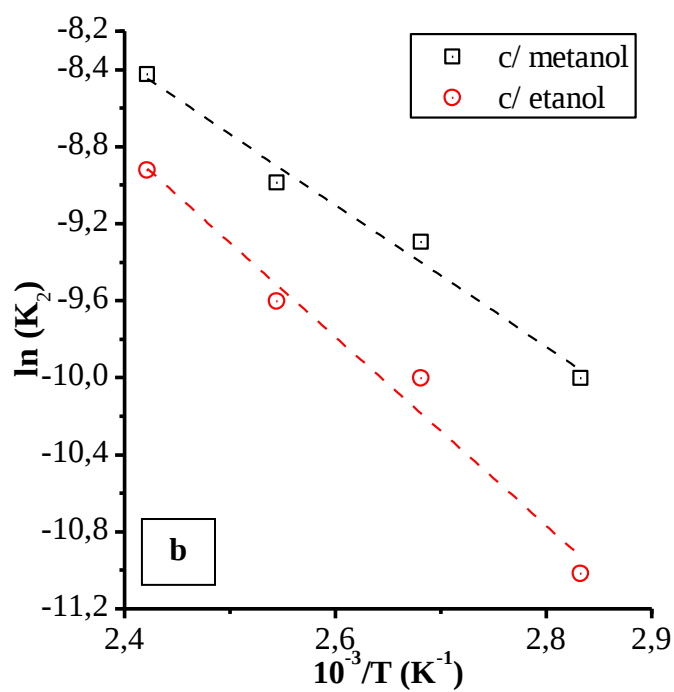
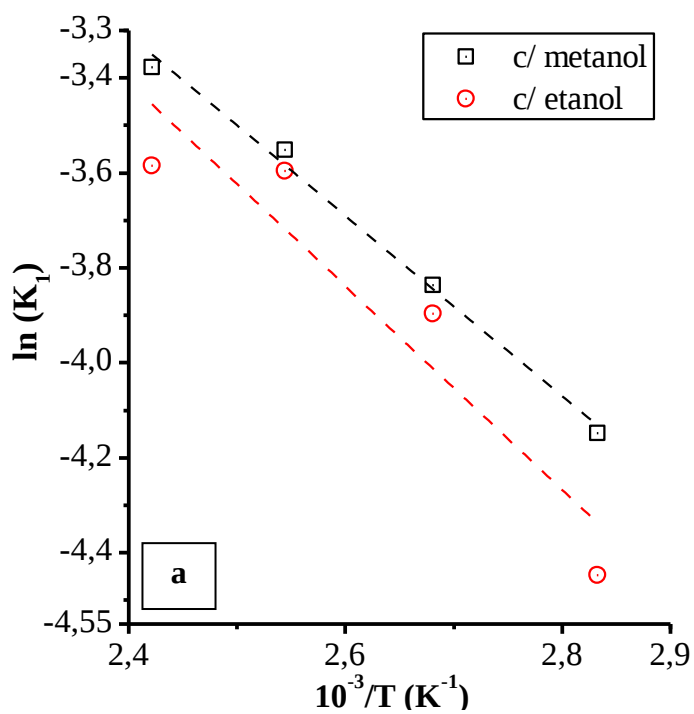


Figura 34. Gráfico de Arrhenius avaliando o efeito da temperatura para equação de primeira ordem (a) e segunda ordem (b).

Utilizando etanol, ao invés de metanol, foi possível observar que utilizando etanol ao invés de metanol, a energia de ativação (E_a) apresentou um aumento de aumentou de 30,5 para 40,7 kJ mol⁻¹. O que demonstra que a reação com etanol exige uma maior energia para acontecer, justificado pelo impedimento estérico que a molécula de etanol proporciona quando comparado com metanol; e, do mesmo modo, da nucleofilicidade um pouco mais acentuada do metanol, em comparação com o etanol.

6. CONCLUSÃO

A análise por CG-DIC do resíduo gorduroso manifestou o ácido palmítico (C 16:0) como ácido graxo majoritário presente na amostra e os parâmetros físico-químicos revelaram que o resíduo se tratava de uma matéria-prima degradada e rica em ácidos graxos livres. Sua acidez em ácidos graxos livres inicial era de 70,32 %, sendo conquistada uma maior acidez, de 96,15 %, após a hidrólise em 200 °C por duas horas. O resíduo hidrolisado foi submetido à esterificação homogênea, levando a um rendimento de 94,35 % em 10 horas de reação. Do mesmo modo, o resíduo foi processado na presença do catalisador zircônia sulfatada, o qual foi preparado pelos métodos: livre de solvente (ZrS) e convencional (ZrOS). O catalisador denominado ZrS se destacou com uma maior acidez, 78,03 μmol de py/g, promovendo assim um melhor desempenho na esterificação do resíduo hidrolisado. O estudo cinético da reação de esterificação do resíduo hidrolisado utilizando o catalisador ZrS e os álcoois metanol e etanol, mostrou um melhor ajuste para o modelo de segunda ordem.

7. REFERÊNCIAS

Agência Nacional do Petróleo, Gás natural e Biocombustíveis – ANP. Disponível em: <<<http://www.anp.gov.br>>>. Acesso em: 12 de Dez. de **2012**.

AKKARI, R. *et al.* Synthesis and characterization of mesoporous silica-supported nano-crystalline sulfated zirconia catalysts prepared by a sol–gel process: Effect of the S/Zr molar ratio, *Appl. Catal. A* 43, 328-334, **2007**.

ALBUQUERQUE, G. A. Obtenção e caracterização físico-química do biodiesel de canola (*Brassica napus*). **2006**. 123f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal da Paraíba. Joao Pessoa.

ALCANTARA, R. *et al.* Catalytic production of biodiesel from soy-bean oil, used frying oil and tallow. *Biomass and Bioenergy*. Vol. 18, 515-527, **2005**.

ALMEIDA, A. A. F. Avaliação da oxidação do biodiesel etílico de milho por meio de técnicas espectroscópicas. **2007**. 76f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal da Paraíba. Joao Pessoa.

ARANDA, D. A. G. *et al.* Geração de Energia a partir de Resíduos do Lixo e Óleos Vegetais: Fontes Renováveis de Energia no Brasil. Rio de Janeiro: Interciência, **2003**.

ARAÚJO, L. M. Produção de alimentos funcionais formulados com xilitol a partir de cupuaçu (*Theobroma grandiflorum*) e maracujá (*Passiflora edulis f. flavicarpa*). **2007**. 170 f. Dissertação (Doutorado em Biotecnologia) – Universidade Federal do Amazonas, Manaus – AM.

AZEVEDO, A. B. A. Extração e fracionamento da Gordura de Cupuaçu (*Theobroma grandiflorum*) com fluídos supercríticos. **2001**. 108 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química, São Paulo.

BARROS, I. C. L. *et al.* Effects of niobium addition on ZSM-5 studied by thermal and spectr methods. *Microporous and Mesoporous Materials*. 109, 485–493, **2008**.

BOYSE, R. A.; KO, E. I. Study of tungsten oxide and sulfate interactions on doubly-doped zirconia aerogels. *Catalysis Letter*. 49, 17-23, **1997**.

BORGES, L. D. Preparação, caracterização e atividade catalítica de zeólitas Y desaluminizadas: Investigação das interações fluído-sólido. 2011. 163 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade de Brasília, Brasília – DF.

BRAGA, V. S.; BARROS, I. C. L.; GARCIA, F. A.; DIAS, S. C. L. E DIAS J. A. Esterification of Acetic Acid with Alcohol using supported Niobium Pentoxide on Silica-alumino Catalysts. *Catalysis Today*, 106-112, **2008**.

CAMACHO, L. Efeito da Natureza e Concentração de Ácidos Homogêneos na Esterificação de Ácidos Graxos. *Anais do 3º Congresso Brasileiro de P&D*, **2005**.

CAMPANATI, M.; FORNASARI, G.; VACARRI, A. Fundamentals in the preparation of heterogeneous catalysts. *Catalysis Today*, 77, 299, **2003**.

CARMO JUNIOR, A. C. Production of biodiesel by esterification of palmitic acid over mesoporous aluminosilicate Al-MCM-4. *Fuel*, 88, 461-468, **2009**.

CHOE, E.; MIN, D.B. Chemistry of Deep-Fat Frying Oils. *Journal of Food Science*, v. 72, **2007**.

COHEN, K. O.; JACKIX, M. N. H. Características Químicas e Física da Gordura de Cupuaçu e da Manteiga de Cacau. Planaltina, DF: Embrapa, Cerrados, **2009**.

COLLETI, R. A. Biodiesel: Combustível renovável e ambientalmente correto. *Biodiesel BR*. **2009**. Disponível em: <<http://www.biodieselbr.com/destaques/2005/combustivel_renovavel.htm>> Acesso em: 18 de Jan. de **2011**.

COSTA, M. C. *et al.* Conservação de Polpa de Cupuaçu. [*Theobroma grandiflorum* (Willd. Ex Spreng.) por Métodos Combinados. *Revista Brasileira de Fruticultura, Jaboticabal*, Vol. 25. n. 2. p. 213-215, **2003**.

D'ARCE, Marisa A. B. Regitano. Matérias-primas oleaginosas e biodiesel. ESALQ/USP, setor de açúcar e álcool, **2005**.

DA SILVA, M. J. *et al.* Esterificação de Ácidos Graxos em Fase Líquida Catalisada pelo Heteropoliácido $H_3PW_{12}O_{40}$ em Sistemas Homogêneos. *Anais do 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás*, **2005**.

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, p. 7776-792, **2009**.

DUMONT, M.; NARINE, S.S. Soapstock and deodorizer distillates from North American vegetable oils: Review on their characterization, extraction and utilization. *Food Res. Int.* 40, 957-974, **2007**.

DANTAS, M. B. *et al.* Avaliação da estabilidade térmica e reológica do biodiesel metílico obtido através da transesterificação do óleo de milho. In: Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel, n 1, v.1. p. 163-168, Brasília, **2006**.

DMYTRYSHYN, S. L. *et al.* Synthesis and characterization of vegetable oil derived esters: evaluation for their diesel additive properties. *Bioresource Technology*, Vol. 92 (1), 55-64, **2004**.

ENCARNAÇÃO, A. P. G. Geração de Biodiesel pelos Processos de Transesterificação e Hidroesterificação, Uma avaliação Econômica. **2008**. 164 f. Dissertação (mestrado em Ciências) Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

FERREIRA, M. G. R. Resposta de Eixos Embrionários de Cupuaçu (*Theobroma grandiflorum* schum.) à concentração de sais, doses de sacarose e renovação do meio de cultivo. *Revista Brasileira de Fruticultura, Jaboticabal*, Vol. 24. n. 1., **2002**.

FURUTA, S. MATSUHASHI, H. ARATAB, K. Biodiesel fuel production with solid amorphous-zirconia catalysis in fixed bed reactor. *Biomass and Bioenergy*. 30, 870–873, **2006**.

GARCIA, C. M. Transesterificação de óleos vegetais. **2006**. 136f. Dissertação (mestrado em química na área de química inorgânica)-Instituto de Química. Universidade Estadual de Campinas, São Paulo.

GARCIA, C.M., TERIXEIRA, S., SCHUCHARDT, U.. Transesterification of soybean oil catalyzed by sulfated zirconia, *Bioresource Technol.* 99, 6608–6613, **2008**.

GHESTI, G. F. *et al.* Dias. Investigation of pyridine sorption in USY and Ce/USY zeolites by liquid phase microcalorimetry and thermogravimetry studies Micropor. Mesopor. Mater. 100, 27–34, **2007**.

GOMES, M. M. R. Produção de biodiesel a partir da esterificação de ácidos graxos obtidos por hidrólise de óleos residuais de peixe. **2009**. 93 f. Dissertação (Mestrado em Processos Químicos) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro – RJ.

GUINET, M.; RIBEIRO, F. R. Zeólitos: Um nanomundo a serviço da catálise. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, **2004**.

HAAS, M. J. *et al.*, Engine Performance of Biodiesel Fuel Prepared from Soybean Soapstock: A High Quality Renewable Fuel Produced from a Waste Feedstock. *Energy Fuels*, v.15, 1207-1212, **2001**.

HELWANI, Z. *et al.* Technologies for production of biodiesel focusing on green catalytic techniques: A review. *Fuel Processing Technology* 90, 1502–1514, **2009**.

HINO, M. *et al.* The surface structure of sulfated zirconia: Studies of XPS and thermal analysis, *Thermochimica Acta*. 441, 35-41, **2006**.

- HOEKMAN, S. K.; ROBBINS, C. Review of the effects of biodiesel on NO_x emissions. *Fuel Processing Technology*. 96, 237–249, **2012**.
- HONG, Z.; FOGASH, K. B.; DUMESIC, J. A. Reaction kinetic behavior of sulfated-zirconia catalysts for butane isomerization. *Catalysis Today*. 51, 269-299, **1999**.
- HORWITZ, H. Official Methods of Analysis of AOAC International. AOAC international, Maryland, EUA, 17 ed., **2000**.
- INSTITUTO ADOLFO LUTZ. Métodos físico-químicos para análise de alimentos. 4 ed. São Pa Instituto Adolfo Lutz. P. 1020 **2008**.
- MORETTO, E.; FETT, R. Óleos e gorduras vegetais: processamento e análise. 2^a. ed., Florianópolis: UFSC, p. 179 **1989**.
- KNOTHE, G. Analyzing Biodiesel : Standarts and Other Methods. *Journal of American Chemistry Society*, Vol. 83, n. 10, 823-83, **2006**.
- KNOTHE, G. *et al*. Manual do Biodiesel. 1. ed. Edgard Blucher, 352 p. **2006**.
- KNOTHE, G.; J. Am. Rapid monitoring of transesterification and assessing biodiesel fuel quality by NIR spectroscopy using a fiber optic probe. *Oil Chemical Society*. Vol. 76, 795-800, **1999**.
- LAM, M. K.; LEE, K. T.; MOHAMED, A. R. Sulfated tin oxide as solid superacid catalyst for transesterification of waste cooking oil: An optimization study. *Applied Catalysis B: Environmental*. 9, 134–139, **2009**.
- LÔBO, I.P.; FERREIRA, S.L.C.; CRUZ, R.S. Biodiesel: Parâmetros De Qualidade E Métodos Analíticos, *Quim. Nova*. 32, 1596-1608, **2009**.
- MA, F.; HANNA, M. A. Biodiesel production: a review. *Bioresource Technology*. Vol. 70, 1-15, **1999**.
- MANCO, I. J. Experimental Evaluation of hydroesterification, *Commodity Science Technology Quality*. 48, 37-56, **2009**.
- MARIE-JOSÉE DUMONT, SURESH S. NARINE. Soapstock and Deodorizer Distillates from North American Vegetable Oils: Review on their Characterization, Extraction and Utilization. *Food Research International*, Vol. 40, 957–974, **2007**.
- MARTINELLI, L. Modelagem Cinética da Esterificação de Ácidos Graxos para Produção de Biodiesel. *Anais do 4. Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel/7. Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas, Gorduras e Biodiesel*, **2010**.

MBARAKA, I. K.; RADU, D. R.; LIN, V. S. Organosulfonic Acid Functionalized Mesoporous sílicas for the Esterification of Fatty Acids. *Journal of Catalysis*, v. 219, p.329, **2003**.

MEHER, L. C.; SAGAR, D. V.; NAIK, S. N. Technical Aspects of Biodiesel Products by Transesterification – a Review. *Renewable and Sustainable energy Reviews*, 10, 248-268, **2006**.

MUNIYAPPA, P.R., BRAMMER, S.C.; NOUREDDINI, H. Improved conversion of plant oils and animal fats into biodiesel and co-product. *Bioresource Technology* Vol. 56, 19-24, **1996**.

NASCIMENTO, L.A.S. *et al.* Esterification of oleic acid over solid acid catalysts prepared from Amazon flint kaolin. *Appl. Catal. B – Environ.* 101, 495–503, **2011**.

NODA, L. K. *et al.* Raman spectroscopy and thermal analysis of sulfated ZrO₂ prepared by two synthesis routes. *Vib. Spectrosc.* 44, 101-110, **2007**.

OLIVEIRA, C. F., *et al.* Esterificação do Ácido Oléico com Etanol usando H₃PW₁₂O₄₀ Suportado em ZrO₂ como Catalisador. La Plata, Argentina, *XV Congresso Argentino de Catálisis*, **2007**.

PAQUES, F. W; MACEDO, G. A. Lipases de Látex Vegetais: Propriedades e Aplicações Industriais. *Química Nova*. Vol. 29, No. 1, 93-99, **2006**.

PETCHMALA, A. *et al.* Transesterification of palm oil and esterification of palm fatty acid in near- and super-critical methanol with SO₄-ZrO₂ catalysts, *Fuel* 89, 2387–2392, **2010**.

PETERS, T. A.; BENES, N. E.; HOLMEN, A.; KEURENTJENS, J. T. F. Comparison of commercial solid acid catalysts for the esterification of acetic acid with butanol. *Applied Catalysis A: General*, 297, 182, **2006**.

POUSA, G.P.A.G., SANTOS, A.L.F., SUAREZ, P.A.Z.. History and policy of biodiesel in Brazil. *Energy Policy* 35, 5393-5398, **2007**.

REDDY, B. M.; PATIL, M. K. Organic Syntheses and Transformations Catalyzed by Sulfated Zirconia. *Chemical Reviews*. 109, 2185, **2009**.

REZENDE, M. J. C. *et al.* Avaliação de Catalisador a base de Argila na Produção de Biodiesel. *Anais do 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás*, **2005**.

ROCHA, M. e FREITAS, R. C. Metrôpoles mais Limpas. *Revista Biodiesel BR*. Ano 3. No.13. Out/Nov **2009**.

SCAVARIELLO, E. M. S.; BARRERA-ARELLANO, D. Optimización del Proceso de Acidulação de la Borra de Neutralización de aceite de salvado de arroz. *Grasas y Aceites*. Vol. 55. P. 155-159, **2004**.

SUAREZ, P. A. Z. Biocombustíveis a partir de óleos e gorduras: desafios tecnológicos para viabilizá-los. *Química Nova*, Vol. 32, No. 3, 768-775, **2009**.

SUN, Y. *et al.* Solvent-Free Preparation of Nanosized Sulfated Zirconia with Brønsted Acidic Sites from a Simple Calcination. *Phys. Chem. B* 109, 2567-2572, **2005**.

USTA, N. *et al.* Combustion of biodiesel fuel produced from hazelnut soapstock/waste sunflower oil mixture in a Diesel engine. *Energy Conversion and Management*. Vol. 46, 741-755, **2005**.

VYAZOVKIN, S. C.A. Wight. *Annual review of physical chemistry*. 48, 125-149, **1997**.

WOERFEL, J. B. Soybean Oil Processing by Products and their Utilization em: Practical Handbook of Soybean Processing and Utilization. D. R. Erickson. AOCS Press, Champaign, **1995**.