

**UNIVERSIDADE FEDERAL DOS VALES DO JEQUITINHONHA E MUCURI
UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA**

Programa de Pós-Graduação em Biocombustíveis

Sandra Matias Damasceno

**SEPARAÇÃO SELETIVA DE ÉSTERES METÁLICOS DE ÁCIDOS
GRAXOS PARA A PRODUÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEIS DESTINADOS À
AVIAÇÃO**

Diamantina
2019

Sandra Matias Damasceno

**SEPARAÇÃO SELETIVA DE ÉSTERES METÁLICOS DE ÁCIDOS
GRAXOS PARA A PRODUÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEIS DESTINADOS À
AVIAÇÃO**

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Biocombustíveis da Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri - UFVJM e Universidade Federal de Uberlândia - UFU, como pré-requisito para obtenção do título de doutor em Ciência e Tecnologia de Biocombustíveis.

Orientador: Professor José Domingos Fabris
Coorientador: Professor David Lee Nelson

Diamantina

2019

Elaborado com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

D155s

Damasceno, Sandra Matias

Separação seletiva de ésteres metílicos de ácidos graxos para a produção de biocombustíveis destinados à aviação / Sandra Matias Damasceno, 2019.

90 p. : il.

Orientador: José Domingos Fabris

Coorientador: David Lee Nelson

Tese (Doutorado – Programa de Pós-Graduação em Biocombustíveis) - Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri, Diamantina, 2019.

1. Biocombustível. 2. Adsorção. 3. Transesterificação. 3. Óleo de macaúba. 4. Peneiras moleculares. I. Fabris, José Domingos. II. Nelson, David Lee. III. Título. IV. Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri.

CDD 662

Sandra Matias Damasceno

**SEPARAÇÃO SELETIVA DE ÉSTERES METÁLICOS DE ÁCIDOS
GRAXOS PARA A PRODUÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEIS DESTINADOS À
AVIAÇÃO**

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de PósGraduação em Biocombustíveis da Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri - UFVJM e Universidade Federal de Uberlândia - UFU, como pré-requisito para obtenção do título de doutor em Ciência e Tecnologia de Biocombustíveis.

Orientador: Professor José Domingos Fabris
Coorientador: Professor David Lee Nelson

Data de aprovação: 13/02/2019.

Dra. Alice Lopes Macedo - UFVJM

Prof. Dr. Sandro Luiz Barbosa dos Santos - UFVJM

Profª. Dra. Sônia Ribeiro Arrudas - UNIMONTES

Prof. Dra. Juliana Rocha Meira - IFNMG

Prof. Dr. José Domingos Fabris - UFVJM

Diamantina

Dedico este trabalho a Deus e a estas duas mulheres que marcaram minha vida profundamente: minha mãe, Maria Lúcia (*in memorium*) e minha avó, Maria das Dores (*in memorium*).

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, expresso minha sincera gratidão ao professor Fabris por sua orientação valiosa, apoio constante, encorajamento e motivação, e paciência ao longo do curso deste trabalho.

Gostaria de agradecer ao professor David pelas valiosas sugestões para este estudo, pela confiança e pela ajuda nas traduções para o inglês.

Eu também gostaria de agradecer aos membros da minha banca, Dra. Alice, Dr. Sandro, Dra. Sônia e Dra. Juliana por seus comentários, discussões e sugestões brilhantes.

Agradeço à Dra. Vanny pelas inúmeras análises de CG/EM. Agradeço também aos técnicos da UFVJM, Abraão, Lúcio e Teles, pelo auxílio nas análises.

Agradeço às minhas amigas, Cláudia Eliane e Sônia, pela amizade, apoio, confiança, por não me deixarem desistir.

Gostaria de agradecer sinceramente à minha família, meu pai Antônio, minha Ana Clara, minhas irmãs Solange, Suzi e Simone e à tia Margarida pelo amor, por sempre acreditarem em mim, por me encorajarem a seguir meus sonhos, pelo apoio incondicional.

Por fim, gostaria de agradecer e dedicar esta tese à minha avó, Maria das Dores. A pessoa que despertou em mim o gosto pelo estudo e a curiosidade pelo novo. Embora já tenha passado anos desde que ela se foi, eu ainda tomo suas lições comigo todos os dias.

RESUMO

A crescente demanda energética mundial tem contribuído para o desenvolvimento de combustíveis a partir de fontes alternativas, que reduzam a dependência de combustíveis fósseis e a redução das emissões de gases poluentes, como CO_x, SO_x e NO_x, minimizando o impacto negativo ao ambiente. O biodiesel obtido pela reação de transesterificação de óleos e gorduras é uma alternativa ao uso do diesel de petróleo e, muitos estudos apontam para o seu uso em misturas com o diesel para o transporte aéreo. Assim como os combustíveis em geral, os combustíveis para aviação devem cumprir uma série de requisitos e padrões de qualidade estabelecidos por órgãos regulatórios como American Society of Testing and Materials (ASTM) e Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). O objetivo deste estudo foi avaliar procedimentos de separação de ésteres de ácidos graxos leves (número de carbonos, C, da cadeia molecular do ácido graxo na composição do éster metílico, $5 \leq C \leq 12$) do biodiesel da amêndoa da macaúba, por adsorção para a produção de misturas com o querosene mineral, em proporções volumétricas que assegurem o cumprimento das recomendações técnicas estabelecidas na Resolução ANP N° 37, para QAV-1, ou na ASTM D1655, para o JET A1. Para a separação das frações de ésteres leves do biodiesel por adsorção foram testados como adsorventes: (i) carvão ativado preparado da torta da amêndoa da macaúba prensada, e (ii) zeólitas comerciais, também com expressiva capacidade específica de adsorção. Ambos os materiais foram testados para adsorção em batelada e em leito fixo. As características técnicas avaliadas do biodiesel produzido estão de acordo com os limites estabelecidos pela Resolução ANP N° 45. Os resultados dos testes de separação do biodiesel leve mostram que os adsorventes utilizados funcionam como adsorventes e são eficientes na separação das frações mais leves da mistura total dos ésteres que formam o biodiesel. Os dados analisados indicam, de fato, a adsorção e a retenção na coluna sobretudo dos ésteres dos ácidos graxos C8, C10 e C12. O carvão ativado, de formas variadas de preparação tem sido usado como adsorvente em muitos outros processos de separação, mas não há citação na literatura científica sobre a retenção seletiva de ésteres de ácidos graxos de cadeias moleculares relativamente mais curtas sobre carvão ativado; as zeólitas, especificamente as dos tipos X e Y, têm sido reportadas para processos de separação de misturas de ácidos graxos saturados e insaturados. Os dados quantitativos das concentrações foram numericamente ajustados para o modelo de isoterma de Langmuir; os ensaios em coluna de leito fixo foram avaliados a partir das curvas de ruptura. Os resultados mostram que as frações de ésteres leves derivados do óleo da amêndoa da macaúba podem ser seletivamente obtidas por adsorção, abrindo perspectivas reais para a otimização da

eficiência desta operação unitária para a análise de balanço do custo de produção e para o escalonamento da tecnologia, na preparação industrial de biodiesel de ésteres leves, destinado ao uso, em misturas com o querosene parafínico mineral, na propulsão de aeronaves.

Palavras-chave: Biocombustível; adsorção; transesterificação; óleo de macaúba; peneiras moleculares.

ABSTRACT

The growing world demand for energy has contributed to the development of fuels from alternative sources that reduce dependence on fossil fuels and reduce emissions of polluting gases such as CO_x, SO_x and NO_x, thereby minimizing the negative impact on the environment. The biodiesel obtained by the transesterification of oils and fats is an alternative to the use of petroleum diesel, and many studies point to its use in blends with diesel for air transport. Like fuels in general, aviation fuels must meet a set of requirements and quality standards set by regulatory bodies such as the American Society of Testing and Materials (ASTM) and the National Agency for Petroleum, Natural Gas and Biofuels (ANP). The objective of this study was to evaluate procedures for the separation of light fatty acid esters (number of carbons, C, of the fatty acid molecular chain in the methyl ester composition, $5 \leq C \leq 12$) of macaúba kernel biodiesel by adsorption. The product will be used for the production of mixtures with mineral kerosene in volumetric proportions that ensure compliance with the technical recommendations established in ANP Resolution No. 37 for QAV-1 or in ASTM D1655 for JET A1. Two adsorbent materials were tested for the separation of the light ester fractions of biodiesel by adsorption: (i) activated charcoal produced from the cake obtained from the pressed macaúba kernel, and (ii) commercial zeolites with an expressive specific adsorption capacity. Both materials were tested for batch and fixed bed adsorption. The technical characteristics of the biodiesel produced are in accordance with the limits established by ANP Resolution No. 45. The two groups of materials employed, activated charcoal (adsorbent produced from the kernel cake) and Sigma-Aldrich™ zeolites 13X and 5A, were shown to be efficient in separating the lighter fractions from the total mixture of the esters in the crude biodiesel. According to the data, the esters of the fatty acids C8, C10 and C12 were mainly adsorbed and retention in the column. Activated charcoal prepared in various forms has been used as an adsorbent in many other separation processes, but there is no mention in the scientific literature of the selective retention of fatty acid esters of relatively short molecular chains on activated charcoal. Zeolites, specifically those of types X and Y, have been reportedly used in the separation of mixtures of saturated and unsaturated fatty acids. The quantitative concentration data were numerically adjusted for the Langmuir isotherm model; the fixed bed column tests were evaluated from the rupture curves. The light ester fractions derived from the macaúba kernel oil were selectively separated by adsorption, opening real perspectives for the optimization of the efficiency of this unitary operation for the analysis of the cost balance of production. The scheduling of the

technology for the industrial preparation of biodiesel containing light esters, intended for use in blends with mineral paraffinic kerosene in aircraft propulsion can be achieved.

Keywords: Biofuel; adsorption; transesterification; macaúba oil; zeolites.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Evolução preço médio WTI (West Texas Intermediate, EUA) do barril de petróleo cru, 1987 - 2019.....	25
Figura 2 - Seção transversal do fruto maduro de <i>A. aculeata</i> , mostrando o endocarpo (en), exocarpo (ex) e mesocarpo (me).	31
Figura 3 - Equação de transesterificação de óleos vegetais.	33
Figura 4 - Evolução da adição de biodiesel no diesel de petróleo.....	34
Figura 5 – Resumo das principais rotas de produção de biocombustíveis para aviação.	37
Figura 6 – Produção de do “bioquerosene”, “prosene”: o biodiesel leve.....	38
Figura 7- Etapas do mecanismo de adsorção: (a) difusão do adsorvato na superfície do adsorvente; (b) migração das moléculas de adsorvato para dentro dos poros do adsorvente; (c) formação de monocamada de adsorvato na superfície do adsorvente.....	43
Figura 8- Perfil de concentração em coluna de recheio (leito fixo).	45
Figura 9 - Curva de ruptura em coluna de leito fixo.	46
Figura 10 - Carvão ativado: a) moído, b) granulado.	47
Figura 11 - Estrutura da zeólita do tipo X e da cela de sodalita	48
Figura 12 - Estrutura LTA presente nas zeólitas do tipo A.....	49
Figura 13 - Colunas utilizadas no processo de separação das frações de biodiesel: (a) leito de carvão ativado; (b) leito de zeólita 13X; (c) leito de zeólita 5A.....	54
Figura 14 - Cromatograma obtido por CG para o biodiesel do óleo da amêndoa da macaúba	57
Figura 15 - Isoterma de adsorção de Langmuir das frações C8 sobre carvão ativado.	60
Figura 16 - Isoterma de adsorção de Langmuir da fração C8 sobre zeólita 13X.	60
Figura 17- Isoterma de adsorção de Langmuir da fração C8 sobre zeólita 5A.	61
Figura 18 - Isoterma de adsorção de Langmuir da fração C10 sobre carvão ativado.	61
Figura 19 - Isoterma de adsorção de Langmuir da fração C10 sobre zeólita 13X.	62
Figura 20 - Isoterma de adsorção de Langmuir da fração C10 sobre zeólita 5A.	62
Figura 21 - Isoterma de adsorção de Langmuir da fração C12 sobre carvão ativado.	63
Figura 22 - Isoterma de adsorção de Langmuir da fração C12 sobre zeólita 13X.	63
Figura 23 - Isoterma de adsorção de Langmuir da fração C12 sobre zeólita 5A.	64
Figura 24 - Curvas cinéticas para as cadeias C8 sobre os adsorventes CA, Z13X e Z5A.	66
Figura 25 - Curvas cinéticas para as cadeias C10 sobre os adsorventes CA, Z13X e Z5A.	66
Figura 26 - Curvas cinéticas para as cadeias C12 sobre os adsorventes CA, Z13X e Z5A.	67
Figura 27 – Curva de ruptura para adsorção de cadeias C8, C10 e C12 sobre CA.....	70

Figura 28 – Curva de ruptura para adsorção de cadeias C8, C10 e C12 sobre Z13X.....	70
Figura 29 - Curva de ruptura para adsorção de cadeias C8, C10 e C12 sobre Z13X.	70

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Redução de emissões de GEE com diferentes matérias primas em relação ao combustível de aviação de origem fóssil.....	36
Tabela 2 - Características das zeólitas 13X e 5A.....	53
Tabela 3 - Resultados dos testes de caracterização do óleo da amêndoa da macaúba e do biodiesel.....	55
Tabela 4 - Principais ésteres metílicos do biodiesel do óleo da amêndoa da macaúba.....	58
Tabela 5 – Dados de adsorção em batelada sobre carvão ativado da torta da amêndoa da macaúba (CA).....	59
Tabela 6 – Dados de adsorção em batelada sobre zeólita 13X.....	59
Tabela 7 – Dados de adsorção em batelada sobre zeólita 5A.....	59
Tabela 8 - Parâmetros de Langmuir para adsorção de cadeias curtas de ésteres metílicos de ácidos graxos sobre os adsorventes estudados: carvão ativado preparado a partir da torta da amêndoa da macaúba (CA) e zeólitas 13X 5A.....	64
Tabela 9 - Valores do parâmetro R_L e sua relação com o tipo de adsorção.....	65
Tabela 10 - Composição das amostras de biodiesel coletadas em diferentes tempos antes e depois de passar através do leito de carvão ativado da torta da amêndoa da macaúba (CA).	67
Tabela 11 - Composição das amostras de biodiesel coletadas em diferentes tempos antes e depois de passar através do leito de zeólita 13X.....	68
Tabela 12 - Composição das amostras de biodiesel coletadas em diferentes tempos antes e depois de passar através do leito de zeólita 5A.....	69
Tabela 13 – Quantidade adsorvida e capacidade máxima de adsorção das frações leves de biodiesel sobre CA, Z13X e Z5A em coluna.....	71

LISTA DE SIGLAS

AGL – Ácido Graxo Livre
ANAC – Agência Nacional de Aviação Civil
ANP – Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
AOCS - American Oil Chemists 'Society
ASTM – American Society of testing and Materials
BTL – Biomass to Liquids
CCD – Cromatografia de Camada Delgada
CG - Cromatografia Gasosa
CNPE – Conselho Nacional de Políticas Energéticas
EM - Espectroscopia de Massa
EPA - Environmental Protection Agency
FAME – Fatty Acid of Methyl Ester
FT – Fischer Tropsch
GEE – Gases do Efeito Estufa
HEFA – Hydroprocessed Esters and Fatty Acids
IATA – International Air Transport Association
ICAO - International Civil Aviation Organization
ICEEx - Instituto de Ciências Exatas
ICT – Instituto de Ciência e Tecnologia
IZA – International Zeolite Association Structure Commission
Jet A1 -
NIH - National Institutes of Health
NIST - National Institute of Standards and Technology
PI – Padrão Interno
QAV – 1 – Querosene de Aviação na designação da ANP
SIP - Synthesized Iso Paraffinic
SKA - Synthetic Paraffinic Kerosene with Aromatics
SPK – Synthesized Paraffinic Kerosene
UFMG – Universidade Federal de Minas Gerais
UFU – Universidade Federal de Uberlândia
UFVJM – Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri

SUMÁRIO

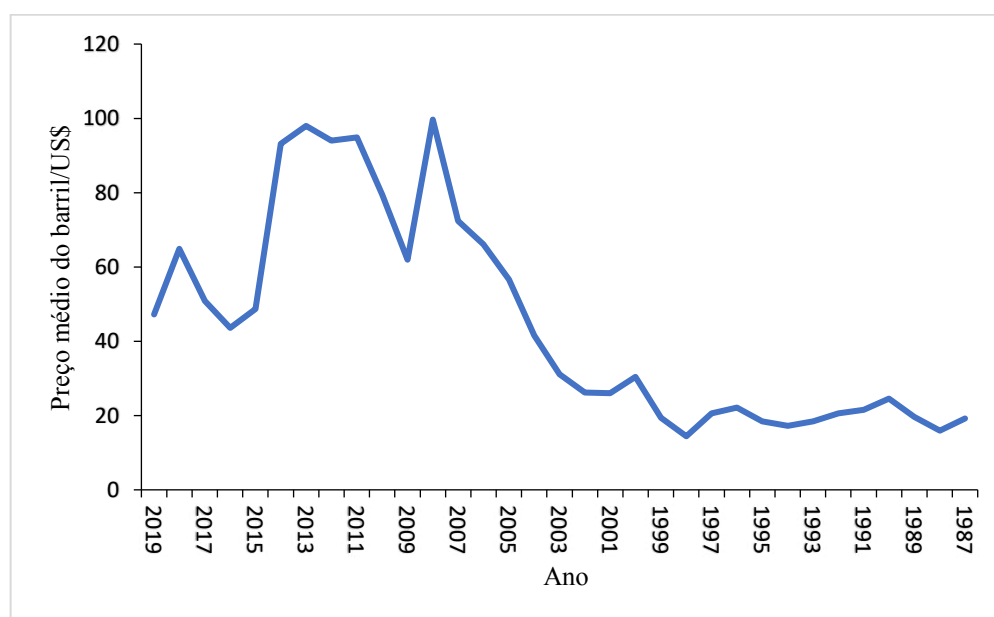
RESUMO	13
ABSTRACT	15
LISTA DE FIGURAS	17
LISTA DE TABELAS	19
LISTA DE SIGLAS	21
1. INTRODUÇÃO.....	25
2.OBJETIVOS.....	29
2.1 Geral	29
2.2 Específicos.....	29
3. REFERENCIAL TEÓRICO.....	31
3.1 Óleo de macaúba	31
3.2 Biodiesel: aspectos gerais.....	32
3.3 Biocombustível de aviação	34
3.4 Separação de ácidos graxos e ésteres de ácidos graxos.....	41
3.4.1 Adsorção e isothermas de adsorção.....	42
3.4.2 Adsorção em leito fixo	45
3.4.3 Adsorventes	46
4. MATERIAL E MÉTODOS.....	51
4.1 Caracterização físico-química do óleo da amêndoa de macaúba	51
4.1.1 Determinação do índice de acidez	51
4.1.2 Determinação do índice de refração	51
4.1.3 Determinação da viscosidade cinemática e da massa específica.....	51
4.2 Reação de transesterificação.....	51
4.2.1 Caracterização do biodiesel obtido na reação de transesterificação.....	52
4.3 Obtenção dos adsorventes	52

4.3.1	Preparação do carvão ativado	52
4.3.2	Obtenção das zeólitas.....	53
4.4	Testes para separação das frações de ésteres de ácidos graxos do biodiesel	53
4.5	Análise das frações coletadas nas etapas de adsorção	54
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	55
5.1	Caracterização físico-química do óleo de amêndoa da macaúba e do biodiesel obtido	55
5.2	Análise das amostras coletadas nos processos de separação	57
5.2.1	Ensaio de adsorção	58
6.	CONCLUSÕES	73
7.	REFERÊNCIAS.....	75
	APÊNDICE A – CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO ÓLEO DE MACAÚBA E DO BIODIESEL	83
	ANEXO A - TABELA DE ESPECIFICAÇÕES DO BIODIESEL CONFORME RESOLUÇÃO ANP Nº 45 DE 25/08/2014	85
	ANEXO B - DADOS DE CROMATOGRAFIA GASOSA PARA O BIODIESEL DO ÓLEO DA AMÊNDOA DA MACAÚBA E PARA AS AMOSTRAS TESTADAS COM OS ADSORVENTES.....	87

1. INTRODUÇÃO

O cenário econômico global dos últimos anos, com a certa imprevisibilidade, desde 2007, do preço do barril de petróleo cru (Figura 1) no mercado internacional e as flutuações cambiais das moedas dos países latinoamericanos, em relação ao dólar dos Estados Unidos, tem impactado a demanda, simultaneamente a parcela considerável do total de custos e despesas do setor do transporte, sobretudo do aeroviário. Entre os anos de 2015 e 2016, a demanda por voos de transportes, de passageiro e de carga foi diretamente condicionada pela crise econômica vivida no Brasil. Em 2016, os serviços regulares de transporte devidos aos modais aéreo e rodoviário foram de 65,4% e 34,6%, respectivamente, do total da demanda nacional, representando um aumento da participação do transporte aéreo em relação ao ano anterior, de 0,7% (ANAC, 2016).

Figura 1 - Evolução preço médio do barril de petróleo cru - WTI (West Texas Intermediate, EUA - 1987 - 2019



Fonte: Tradingeconomics, 2019.

O combustível utilizado na aviação, querosene de aviação (QAV-1, na denominação da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis - ANP, Brasil; Jet-A1, na denominação da American Society of Testing and Materials - ASTM), um derivado do petróleo, é responsável por cerca de 25% dos custos de operações das empresas aéreas brasileiras e por cerca de 2% das emissões mundiais de CO₂ (ANAC, 2016). Essa contribuição não pode ser considerada insignificante, especialmente porque a emissão dos poluentes ocorre diretamente na troposfera e na estratosfera e tende a aumentar com o crescimento de 5% ao ano,

na média global, previsto para o setor.

A tendência de crescimento do setor aeronáutico e as preocupações com o impacto ambiental das emissões de CO₂, fizeram com que a International Air Transport Association (IATA, 2009a) exigisse das empresas aéreas associadas o compromisso de otimizar o uso de combustível e reduzir as emissões de CO₂ em 50% até 2050 (em relação a 2005).

Empresas e entidades de pesquisa em todo o mundo têm investido no desenvolvimento de novos combustíveis sustentáveis para a aviação, considerando os aspectos econômicos, mas, talvez, principalmente os ambientais. Qualquer combustível alternativo deve também conciliar eficiência mecânica e de infraestrutura de armazenamento e distribuição. No caso específico da aviação, o combustível não convencional deve atender às rigorosas especificações, recomendadas pelas agências reguladoras, para garantir que a combustão ocorra de forma confiável e segura, além de ser compatível com o combustível convencional, de modo a evitar problemas logísticos, nos aeroportos, garantir segurança e não requerer alterações nos motores (BLACKKEY et al, 2011).

Uma vez que é consenso geral que o combustível alternativo para resolver as questões impostas pelo combustível fóssil é o combustível derivado da biomassa (biocombustível), algumas rotas de conversão de biomassa têm sido testadas para a produção de combustível alternativo para a aviação, levando em conta os aspectos técnicos e econômicos.

Segundo Neuling e Kaltschmitt (2017), a conversão de óleos vegetais em bioquerosene é a mais desenvolvida e a única tecnologia usada para produção comercial de querosene de aviação alternativo, mas ainda não é totalmente viável devido, principalmente, ao alto consumo de hidrogênio. Algumas rotas para produção de querosene parafínico, como a síntese de Fischer-Tropsch para produção de combustível líquido a partir de carvão e gás natural, são bem conhecidas, mas a aplicação deste processo para a produção comercial de bioquerosene a partir de biomassa ainda está no início.

No Brasil, a Agência Nacional de Petróleo, Gás natural e Biocombustíveis (ANP) define querosene de aviação alternativo como querosene derivado de fontes alternativas, como biomassa (ANP, 2013) e, na Resolução ANP nº 63 de 2014, a ANP especifica querosene de aviação alternativo como sendo: querosene parafínico sintetizado por Fischer-Tropsch (SPK-FT, sigla em inglês), querosene parafínico sintetizado por ácidos graxos e ésteres hidroprocessados (SPK-HEFA) e isoparafinas sintetizadas (SIP). O querosene alternativo, de acordo com a mesma Resolução, pode ser misturado ao querosene de aviação convencional nas proporções de até 50 % (v) para o caso do SPK-FT e SPK-HEFA, e até 10 % no caso do SIP (ANP, 2014).

Na década de 1980, o engenheiro químico Expedito Parente, autor da primeira patente sobre biodiesel, realizou com sucesso um teste em um voo experimental com o bioquerosene obtido pela fração de ésteres de cadeias mais curtas do biodiesel, presumivelmente separadas por destilação (PARENTE, 2003).

Outra possibilidade que tem sido avaliada para produção de combustível alternativo para a aviação consiste na mistura de ésteres de cadeias mais curtas (C8 – C14) provenientes do biodiesel (biodiesel leve) com o querosene convencional, buscando alcançar as propriedades requeridas pelo combustível de aviação. Os estudos apresentados até o momento, têm promovido a separação das frações leves do biodiesel por destilação, uma operação unitária que envolve alto consumo de energia, relativamente a operações de separação de natureza física, como filtração e/ou adsorção.

Neste contexto, o presente trabalho teve como objetivo principal avaliar o processo de separação de frações leves do biodiesel de óleo de amêndoa de macaúba, mais rico em ácidos graxos de cadeia C12, por adsorção em carvão ativado e em zeólitas comerciais. O biodiesel leve obtido pode ser, em etapas subsequentes, testado em mistura com o querosene de aviação convencional para uso como biocombustível destinado à aviação.

2.OBJETIVOS

2.1 Geral

O principal objetivo deste trabalho consiste no desenvolvimento de técnicas para separação e concentração seletiva de ésteres de ácidos graxos leves ($C \leq 12$) do biodiesel do óleo da amêndoa da macaúba para produção de misturas com querosene mineral que atendam as especificações estabelecidas pela ANP para combustível alternativo de aviação.

2.2 Específicos

- Preparar biodiesel por catálise homogênea a partir de óleo da amêndoa da macaúba.
- Caracterizar o óleo da macaúba e o biodiesel produzido e comparar o resultado com as propriedades estabelecidas pela ANP e ASTM.
- Separar as frações leves de ésteres de ácidos graxos ($C \leq 12$) por adsorção seletiva em carvão ativado e peneiras moleculares.
- Avaliar a performance dos adsorventes estudados na separação de frações leves de ésteres metílicos de ácidos graxos pela análise das isotermas de adsorção e das curvas de ruptura.

3. REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 Óleo de macaúba

A macaúba (*Acrocomia aculeata*) é uma palmeira da família Arecaceae, nativa das florestas tropicais da América do Sul (LORENZI et al., 2010), muito comum no cerrado brasileiro, ocorrendo principalmente nos estados de Minas Gerais, São Paulo, Goiás, Mato Grosso do Sul, Mato Grosso, Tocantins, Piauí e Ceará (MOTA et al., 2011). Em comparação com outras oleaginosas, como a soja, por exemplo, a produtividade em óleo da macaúba é da ordem de 1500 - 5000 kg ha⁻¹, enquanto a soja produz em torno de 600 kg ha⁻¹ de óleo (CAVALCANTE et al., 2011). Além da alta produtividade alcançada com quatro anos de crescimento, a macaúba pode produzir por mais de 100 anos, o que faz com que a oleaginosa tenha um grande potencial para a produção de biodiesel (MOURA et al., 2010).

O fruto da macaúba é composto por exocarpo, mesocarpo e endocarpo. O exocarpo é a parte mais externa do fruto. O mesocarpo é a parte interna de coloração amarela ou esbranquiçada, de textura fibrosa e mucilaginosa, também chamada de polpa. O endocarpo, ou castanha, é a porção mais interna do fruto, firmemente aderida ao mesocarpo; possui uma camada escura e dura com uma ou duas amêndoas no seu interior (MATSIMBE, 2012). A Figura 2 mostra a seção transversal do fruto da macaúba.

Figura 2 - Seção transversal do fruto maduro de *A. aculeata*, mostrando o endocarpo (en), exocarpo (ex) e mesocarpo (me).



Fonte: REIS; MERCADANTE-SIMÕES; RIBEIRO, 2012.

Segundo Mota et. al. (2011), a polpa e a amêndoa da macaúba contêm, respectivamente, cerca de 70% e 46 - 58% de óleo em base seca. No óleo da polpa predominam ácidos graxos monoinsaturados, dos quais o ácido oleico (C18:1) é o mais abundante, com cerca de 70% em massa. O segundo ácido graxo que se destaca na polpa é o ácido palmítico (C16:0), com aproximadamente 18 - 20% em massa. A polpa também apresenta altos teores de

compostos bioativos (caroteno e tocoferol) (HIANE, 2006; COIMBRA; JORGE, 2012). A amêndoa produz predominantemente ácidos graxos saturados (71 – 85%), dentre os quais destacam-se o ácido láurico (C12:0) e o ácido oleico (C18:1) com cerca de 39 – 42% e 26 – 29% em massa, respectivamente (MOTA et al., 2011; LESCANO et al., 2015).

De acordo com Mota et al. (2011), o alto rendimento do fruto da macaúba em óleo vegetal por ciclo produtivo, 5 t ha⁻¹ de óleo da polpa e 1,4 t ha⁻¹ de óleo da amêndoa, e o baixo custo de produção fazem da macaúba uma matéria-prima atraente para a produção de biodiesel.

3.2 Biodiesel: aspectos gerais

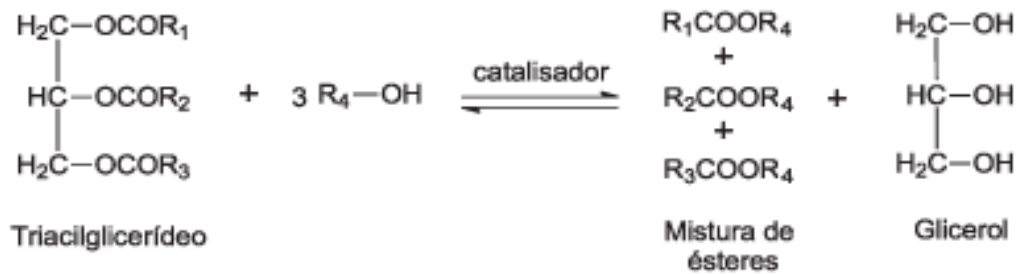
O uso intensivo de recursos energéticos não renováveis e a poluição causada pelo uso desses recursos são motivos de grandes preocupações nos últimos 50 anos, com consequências ambientais globais. O petróleo e seus derivados, como diesel e gasolina, têm sido amplamente utilizados há mais de um século para mover o setor de transporte e garantir o desenvolvimento mundial (VYAS; VERMA; SUBRAHMANYAM, 2010). Entretanto, o crescente consumo não acompanha a geração de fontes fósseis, e a previsão é de que se esgotem em algumas décadas. Nos últimos anos, governos e o setor produtivo empresarial vêm buscando sistemas tecnológicos capazes de utilizar fontes alternativas de energia (solar, eólica, biomassa) que não causem os impactos observados pelas fontes fósseis de combustíveis (LA ROVERE; PEREIRA; SIMÕES, 2011; LONG; JI, 2016).

O biodiesel é uma alternativa promissora para o diesel de petróleo. A primeira patente brasileira sobre a produção industrial de biodiesel a partir de óleos vegetais foi depositada em 1980, por José Expedito Sá Parente. O processo de produção envolve a transesterificação de óleos vegetais com um álcool de cadeia curta (etanol ou metanol) catalisada por uma base (NaOH ou KOH). Do relatório descritivo da patente de invenção PI-8007957-1 (INPI) correspondente, de 5 de dezembro de 1980, “Processo de produção de combustíveis a partir de frutos ou sementes oleaginosas”:

Processo de produção de combustíveis a partir de frutos ou sementes oleaginosas, caracterizado pelo fato de resultar na obtenção de combustíveis que se constituem de misturas de ésteres metílicos e/ou etílicos de ácidos carboxílicos de cadeias linear, sendo a matéria-prima básica para sua produção, frutos ou sementes oleaginosas, utilizando-se como materiais auxiliares o metanol e/ou etanol como solvente e agente transesterificante, e um álcali ou ácido forte como catalisador; obtém-se também torta e glicerina (PARENTE, 1980).

No Brasil, o processo industrial de transesterificação mais utilizado é o processo de conversão de óleo vegetal por catálise homogênea básica, usando hidróxido de sódio ou de potássio como catalisador. A Figura 3 mostra a equação geral da transesterificação de óleos vegetais.

Figura 3 - Equação de transesterificação de óleos vegetais.



Segundo a Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), biodiesel é combustível composto de alquil ésteres de ácidos carboxílicos de cadeia longa, produzido a partir da transesterificação e/ou esterificação de matérias graxas, de gorduras de origem vegetal ou animal, que atende a especificação do Regulamento Técnico integrante da Resolução nº 45/2014 (ANP, 2014). A reação de transesterificação de óleos vegetais ou gordura animal ocorre na presença de catalisador e álcool de cadeia curta, normalmente metanol, devido à sua alta reatividade e baixo custo em alguns países (THANH et al., 2012). A escolha do catalisador deve considerar a quantidade de ácido graxo livre presente no óleo e a presença de água. Óleos com alto índice de acidez e alto teor de água devem ser transesterificados via catálise ácida, evitando a reação de saponificação. Entretanto, o processo deve ser conduzido em temperaturas relativamente altas, 60 °C – 100 °C, e requer maior tempo de reação. No caso de óleos com baixo índice de acidez, o processo de transesterificação pode ocorrer via catálise alcalina, que requer condições mais brandas de temperatura, menor tempo de reação e equipamentos mais simples (THANH, et al., 2010).

As características do biodiesel devem ser monitoradas para garantir a qualidade das emissões da queima, o desempenho e a integridade dos motores e a segurança no transporte e manuseio. O primeiro país a definir os padrões de qualidade para o biodiesel foi a Áustria, seguida por outros países. O padrão de qualidade americano, estabelecido pela *American Society of Testing and Materials* (ASTM) e o padrão europeu estabelecido na União Europeia (EN) pelo *Comité Européen de Normalisation* (CEN) são usados como referências para outros padrões (KNOTHE, 2005; SHARMA, 2008).

No Brasil, a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP)

regula as atividades que envolvem as indústrias de petróleo, gás natural e biocombustíveis, estabelecendo padrões de qualidade e fixando limites de contaminantes para o biodiesel, de modo a garantir a sua qualidade, o bom desempenho dos motores e a segurança no seu transporte e manuseio. As especificações do biodiesel conforme a Resolução ANP N° 45 DE 25/08/2014 são mostradas no ANEXO A.

Em 2005, a Lei 11097/05 estabeleceu o uso facultativo de 2% de biodiesel misturado ao diesel mineral (mistura B2) (KNOTHE, 2005). Em janeiro de 2008 a adição de 2% do biodiesel passou a ser obrigatória. O percentual de biodiesel na mistura foi ampliado sucessivamente pelo Conselho Nacional de Políticas Energéticas (CNPE) como mostra a Figura 4.

Figura 4 - Evolução da adição de biodiesel no diesel de petróleo.

2005 a 2007	Jan 2008	Jul 2008	Jul 2009	Jan 2010	Jul 2014	Nov 2014	Mar 2017	Até mar 2018	Mar 2019
B2	B2	B3	B4	B5	B6	B7	B8	B9	B10

Fonte: próprio autor.

3.3 Biocombustível de aviação

Os combustíveis usados na aviação, definidos pela ANP, são os seguintes: (a) querosene de aviação (QAV-1), denominado internacionalmente por JET A-1; (b) querosene de aviação alternativo, derivado de fontes alternativas (biomassa, carvão e gás natural); (c) querosene de aviação B-X (QAV B-X), denominado internacionalmente por JET B, constituído pela mistura de um tipo de querosene de aviação alternativo com querosene de aviação (QAV-1), em que X representa a percentagem de querosene alternativo na mistura (limitado a 50% em volume); e (d) gasolina de aviação (ANP, 2014).

O querosene é um produto obtido na destilação do petróleo, formado por uma mistura de hidrocarbonetos parafínicos e naftênicos, de C8 – C16, com faixa de destilação compreendida entre 150 °C e 290 °C. É um líquido com coloração entre incolor e amarelo – palha, mais denso, mais viscoso e menos volátil que a gasolina.

O querosene de aviação, QAV-1 ou JET A-1, é composto por 35 – 60% (massa) de cadeias parafínicas com 11 – 12 átomos de carbono, no máximo 26,5% (massa) de compostos aromáticos e 25 – 50% de compostos naftênicos. O controle sobre a presença de aromáticos deve ser rigoroso para evitar problemas de formação e depósito de fuligem e a reação com as

borrachas do sistema de combustíveis (GAUTO et al., 2016). Por suas propriedades, tais como, ponto de congelamento extremamente baixo (- 47 °C), baixo risco de explosão, baixa viscosidade e ponto de fulgor (entre 38°C e 60°C), entre outras, fazem do querosene de origem fóssil um combustível adequado para motores movidos a turbinas e o mais utilizado na aviação civil no mundo (BLAKEY et al, 2011).

Os querosenes alternativos definidos pela ANP (ANP, 2014) são os querosenes sintéticos SPK (Synthesized Paraffinic Kerosene) e incluem querosene parafínico sintetizado pelo processo Fischer-Tropsch, SPK-FT, querosene parafínico sintetizado de ácidos graxos e ésteres hidroprocessados, SPK-HEFA (Hydroprocessed Esters and Fatty Acids), e iso-parafinas sintetizadas, SIP (Synthesized Iso Paraffinic). Esses querosenes, para serem usados em turbinas de aeronaves, devem ser misturados com querosene QAV – 1 até o limite máximo de 50% para os querosenes SPK-FT e SPK-HEFA e até 10% para o querosene SIP (ANP, 2014).

A gasolina de aviação é a fração do refino de petróleo com cadeias com 5 a 8 átomos de carbono e é destinada exclusivamente para aviões de pequeno porte com motores com ignição por centelha (ANP, 2009).

De acordo com a Agência Internacional de Energia (AIE), a demanda mundial por energia será 50% maior em 15 anos e o setor de transporte será o segundo maior consumidor de energia, depois do setor industrial, fazendo com que as reservas convencionais de petróleo e gás natural que podem ser exploradas comercialmente diminuam nos próximos anos (VERNA; SHARMA, 2015).

A pressão que o setor de transporte, em particular o aeronáutico, vem sofrendo para reduzir suas emissões e sua dependência do petróleo e atender à crescente demanda global, tem levado a aviação civil mundial a investir no desenvolvimento de biocombustíveis *drop-in*, a partir de biomassa, como alternativa sustentável para reduzir em 50% (de forma absoluta) as emissões de carbono geradas pelo setor até 2050 (IATA, 2009a). Os biocombustíveis *drop-in* foram definidos pela *International Civil Aviation Organization* (ICAO) como biocombustíveis alternativos para o combustível de aviação convencional, totalmente compatíveis e miscíveis com o combustível convencional, sem a necessidade de qualquer adaptação da aeronave ou infra-estrutura, e sem qualquer restrição no domínio do uso da aeronave (ICAO, 2014). Neste contexto, a *International Air Transport Association* (IATA) propôs o uso de 6% de misturas de biocombustível em aeronaves até 2020 (IATA, 2009b).

Em 1984, no Brasil, Expedito Parente coordenou voo experimental usando biocombustível produzido a partir da transesterificação de óleo vegetal misturado ao querosene mineral usado em aviação (PARENTE, 2003). Mais tarde, em 2008, foi realizado o primeiro

voo por uma companhia aérea comercial utilizando uma mistura de combustível de aviação a jato (JET 1) e biocombustível produzido a partir de óleo de babaçu (IATA, 2018). Nos dois casos, o biocombustível foi produzido a partir de óleo vegetal: no primeiro caso, a partir da separação de frações leves do biodiesel obtido do óleo e, no segundo, a partir da hidrogenação de ésteres e ácidos graxos (PARENTE, 1980; IATA, 2018).

A sustentabilidade é a principal preocupação para que os biocombustíveis se tornem a fonte de combustível de aviação, principalmente com relação à capacidade do biocombustível em conservar o equilíbrio ecológico, a produtividade, a biodiversidade e os recursos naturais. A Tabela 1 mostra os resultados da análise da redução relativa de emissões de gases do efeito estufa (GEE) pelo uso de combustíveis alternativos, obtidos a partir de diferentes fontes de biomassa, em comparação com o combustível de origem fóssil (PAYAN et al., 2014).

Tabela 1 - Redução de emissões de GEE com diferentes matérias primas em relação ao combustível de aviação de origem fóssil.

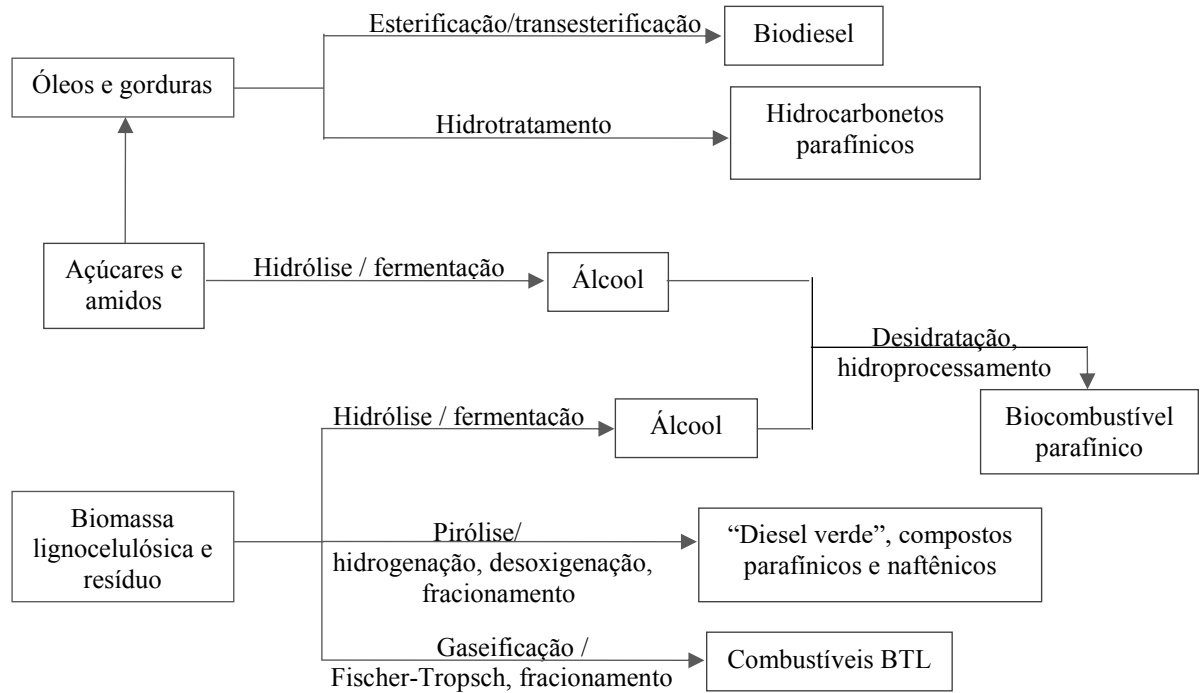
Matéria prima	Redução de emissões de GEE (%)
Palha de milho	55
Sorgo sacarino	133
Canola	44
Camelina	86
Pinhão manso	42
Óleo residual	87
Resíduos de madeira	148
Gramínea (<i>Miscanthus</i>)	72
Algas	124

Fonte: PAYAN et al., 2014

Qualquer novo combustível de aviação produzido deve estar de acordo com os padrões internacionais estabelecidos pela *American Society for Testing and Materials* (ASTM) e endossados pela ANP, tais como: composição e caracterização química (teor de enxofre, índice de acidez), propriedades de escoamento (viscosidade, densidade, ponto de congelamento), e propriedades térmicas (ponto de fulgor, estabilidade térmica) (ANP, 2013; ANP, 2014; CORTEZ, 2014).

Uma série de tecnologias para produção de biocombustível para aviação tem sido avaliada, como mostrado de forma resumida na Figura 5.

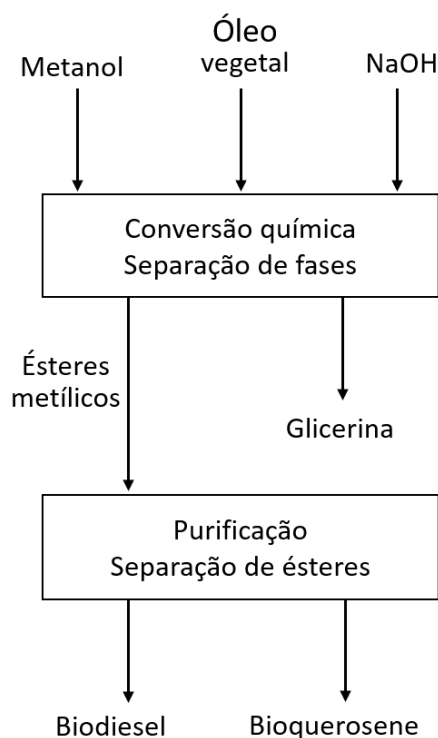
Figura 5 – Resumo das principais rotas de produção de biocombustíveis para aviação.



Fonte: CHIARAMONTI, (2014). Adaptado.

A primeira rota mostra a conversão de óleos e gorduras em biodiesel, uma mistura de ésteres metílicos de ácidos graxos, FAME (Fatty Acid of Methyl Ester), usado em misturas com combustível fóssil para transporte rodoviário. O biodiesel é produzido por meio de reação de transesterificação, um processo comparativamente barato de transformar grandes cadeias de óleos em cadeias menores e menos ramificadas, como requerido em motores de combustão a diesel (BLAKEY et al, 2011). Misturas de frações leves de biodiesel com querosene de aviação convencional têm sido avaliadas como um combustível alternativo viável para o setor aeronáutico (RANUCCI et al, 2018). Em 2009, Expedito Parente, em palestra, apresentou o processo de produção do bioquerosene produzido a partir das frações leves do biodiesel, conforme o fluxograma da Figura 6.

Figura 6 – Produção de do “bioquerosene”, “prosene”: o biodiesel leve.



Fonte: PARENTE, 2009. Adaptado.

Há que se destacar dois detalhes dessa apresentação: (i) presume-se que a fração leve tenha sido separada da mistura completa de ésteres (biodiesel), produto da transesterificação, por destilação (uma operação unitária que requer aquecimento e pode comprometer, em alguma escala, o balanço energético da linha de produção), e (ii) a fração de ésteres de ácidos graxos de cadeia molecular mais curta (ésteres leves), é denominada de bioquerosene (“prosene”) (PARENTE, 2009).

Depõe, ainda, Parente:

Todos os testes de bancada e voo foram realizados com bioquerosene puro, sem a adição de querosene mineral. Em condições equivalentes e em comparação ao petroquerosene, o consumo médio de bioquerosene foi de 4,5% a 6,0% superior. Uma característica do bioquerosene foi a redução da potência da turbina, com o aumento da altitude. Era menor que a do querosene mineral. Este fato é explicado pela presença de dois átomos de oxigênio na molécula. Os testes com o bioquerosene foram concluídos em 23 de outubro de 1984, no Dia do Aviador, com um voo de São José dos Campos (São Paulo) para Brasília, com um tempo de voo de 4 horas. A aeronave utilizada para o voo experimental foi um “Bandeirante” brasileiro, fabricado pela EMBRAER. Não foram realizados testes de aplicabilidade utilizando-se misturas de bioquerosene com querosene mineral (PARENTE, 2009).

Nestes processos, o biodiesel, preparado a partir de diferentes óleos, tem sido separado por destilação em frações leves, frações com cadeia de carbono entre 8 e 16 átomos de carbono, mais próximas das cadeias de querosene fóssil e por terem mais alto potencial calorífico e maior densidade de energia (LLAMAS et al., 2012a; OLIVEIRA et al., 2018). Harter et al. (2018), obtiveram enriquecimento efetivo das frações de cadeias C8 a C14 por destilação atmosférica de biodiesel preparado a partir de óleos de amêndoa da macaúba e do dendê. Llamas et al. (2012a) produziram um combustível alternativo para aviação a partir da transesterificação clássica, básica e homogênea, dos óleos de babaçu (*Orbignya phalerata*) e camelina (*Camelina sativa*). O biodiesel obtido a partir de cada óleo foi submetida à destilação a vácuo para separação de frações de cadeias mais curtas, e avaliaram as propriedades das misturas destas frações leves com querosene fóssil nas proporções de 5%, 10% e 20%. Os resultados para a mistura na proporção de 10% mostraram valores de densidade, viscosidade cinemática, poder calorífico e estabilidade oxidativa de acordo com os parâmetros estabelecidos pela ASTM. Os autores repetiram o estudo com os óleos de coco (*Cocos nucifera*) e de dendê (*Elaeis guineenses*). As misturas com biocombustível do óleo de coco na proporção de 10% atenderam algumas especificações da norma da ASTM: densidade, ponto de fulgor, viscosidade e ponto de congelamento, e não atenderam quanto ao poder calorífico. Por outro lado, a mistura de querosene fóssil com biocombustível obtido do óleo de dendê atendeu apenas ao parâmetro densidade (LLAMAS, et al, 2012b). Baroutian et al. (2013) avaliaram diferentes proporções de misturas de biodiesel obtido da esterificação/transesterificação de óleo residual e de óleo de pinhão manso (*Jatropha curcas*) com querosene fóssil e as misturas com teores de 10% e 20% de ésteres metílicos mostraram valores de densidade, viscosidade, ponto de fulgor, teor de água e acidez compatíveis com o combustível de aviação comercial. Recentemente, Oliveira et al (2018), avaliaram o efeito da adição gradual de frações C8 a C16 do biodiesel de óleo de babaçu com querosene de aviação comercial e os resultados indicaram que, misturas com até 6,6 % (massa) de ésteres de cadeia curta do biodiesel, alcançaram os valores limites mínimos estabelecidos pela ASTM para combustível de aviação para as propriedades temperatura de congelamento, ponto de fluidez e densidade a 15°C.

Os resultados dos estudos realizados têm mostrado que a mistura de frações leves de biodiesel com querosene de aviação de origem fóssil pode atender as especificações dos órgãos regulatórios específicos. Entretanto, o processo de separação por destilação, embora tenha se mostrado eficiente na separação das frações mais leves, compromete o balanço energético devido ao alto consumo de energia requerido.

A segunda rota mostrada na Figura 5 corresponde à conversão de óleos e gorduras

sob atmosfera de hidrogênio e condições de temperatura e pressão específicas (hidrotratamento) em uma mistura de hidrocarbonetos parafínicos livres de enxofre e compostos de oxigênio (PINTO et al., 2012; CHIARAMONTI et al., 2014). Os produtos obtidos são geralmente classificados em querosene parafínico sintético, SPK, querosene parafínico sintético com aromáticos, SKA, iso-parafinas sintetizadas, SIP e ésteres e ácidos graxos hidroprocessados, HEFA.

A conversão de óleo em compostos parafínicos requer etapas químicas para saturar as ligações duplas (hidrogenação catalítica) e remover oxigênio das moléculas de triglicerídeos. Três reações podem ocorrer para a remoção de oxigênio: hidredesoxigenação, descarbonilação e descarboxilação. Estes processos requerem alto consumo de hidrogênio e altas temperaturas e pressão (NEULING; KALTSCHMITT, 2015). A ASTM estabelece para os combustíveis SPK e SIP, o teor aromático máximo de 0,5 % (vol.) para garantir um grau adequado de pureza do combustível e, ao mesmo tempo, manter uma pequena quantidade de aromáticos necessária para promover o inchamento da vedação e características de lubricidade (NEULING; KALTSCHMITT, 2015). Dos produtos do hidrotratamento de óleos vegetais, apenas o HEFA é produzido em escala industrial pela *Neste Oil* finlandesa, Petrobras e *Dynamic Fuels* (PINTO, 2013, NEULING; KALTSCHMITT, 2015; NEULING; KALTSCHMITT, 2018). Segundo o diretor geral da IATA, em Conferência *Greener Skyes*, em Hong Kong em setembro de 2011:

Os biocombustíveis não são teoria, são realidade. Nós passamos da fase de testes. O comitê da ASTM International sobre produtos e lubrificantes de petróleo aprovou uma nova especificação para combustível renovável hidroprocessado para aviões a jato. Pelo menos seis companhias aéreas - KLM, Lufthansa, Thomson, Finnair, Interjet e AeroMexico - as utilizaram em voos de passageiros (IATA, 2011, tradução nossa)¹.

O HEFA é produzido a partir do tratamento hidrotérmico de óleo vegetal e água sob alta temperatura (510 a 530° C) e pressão (acima de 220 bar) que converte os ácidos graxos em hidrocarbonetos insaturados e aromáticos, que são então hidrogenados e desoxigenados (LI et al., 2010).

Além das tecnologias de conversão a partir de óleos e gorduras, a Figura 5 mostra tecnologias como craqueamento térmico (pirólise), hidrólise enzimática de biomassa celulósica e lignocelulósica, oligomerização de álcool, bem como a bioconversão de açúcares e resíduos

¹ Biofuels are not theory, they are reality. We are past the testing stage. ASTM International's committee on petroleum products and lubricants has approved a new specification for hydroprocessed renewable jet fuel. At least six airlines — KLM, Lufthansa, Thomson, Finnair, Interjet and AeroMexico — have used them on passenger services.

(resíduos sólidos urbanos, gases de combustão, resíduos industriais) a álcoois, hidrocarbonetos e lipídeos. No Brasil e em outros países, algumas dessas tecnologias também estão sendo testadas para serem usadas em voos de demonstração como possíveis alternativas para produção de biocombustível sustentável para a aviação (PINTO et al., 2012; CHIARAMONTI et al., 2014; FILIMONAU; HÖGSTRÖM, 2017). Entretanto, apesar dos biocombustíveis para aviação se mostrarem como alternativa promissora para o combustível de origem fóssil, os processos e rotas apresentados na Figura 5, ainda não são competitivos com o combustível de origem fóssil e requerem, entre outros, redução dos custos de matéria-prima e processo (NEULING; KALTSCHMITT, 2018) e, então, regulamentação por órgãos competentes para produção em escala e comercialização.

3.4 Separação de ácidos graxos e ésteres de ácidos graxos

A transesterificação de óleos produz biodiesel, uma mistura de ésteres metílicos (ou etílicos) dos ácidos graxos. O biodiesel é compatível com motores diesel em sua forma pura ou misturado com o combustível fóssil em uma determinada relação, e ele pode melhorar a qualidade da ignição, as propriedades do fluxo de combustível em temperatura fria e a estabilidade do combustível (oxidação). As propriedades do biodiesel são altamente dependentes da presença de ácidos graxos, da distribuição de tamanhos das cadeias de ácidos graxos e do grau de insaturação dentro dessas cadeias na mistura de combustível (ASHRAFUL et al., 2014; HOEKMAN et al., 2012). O biodiesel, para um bom desempenho a baixas temperaturas e boa estabilidade oxidativa, deve ter baixa concentração de FAME saturados de cadeia longa (HOEKMAN et al., 2012). O biodiesel com estas características pode ser obtido pelo uso de óleos com maior concentração de ácidos graxos de cadeias mais curtas como matéria-prima e/ou pela separação (concentração) das frações de cadeias mais curtas do biodiesel.

Vários métodos têm sido empregados para separar (ou concentrar) os ácidos graxos específicos e seus derivados (por exemplo, ésteres, ácidos graxos livres, triacilgliceróis, etc.). Entre os métodos usados nessas separações, citam-se cromatografia (adsorção e partição), destilação fracionada, extração com fluido supercrítico (WANASUNDARA, 2005). Destes, a destilação é o método mais simples e também a operação unitária mais utilizada nas indústrias de processos químicos, mas é um processo que requer alto consumo de energia e é, portanto, um dos primeiros processos analisados quando se pretende economizar energia a curto e longo prazo (GUTIERREZ-GUERRA et al., 2009). Entretanto, alguns trabalhos têm utilizado este

método para obter frações concentradas de ésteres de cadeias mais curtas de biodiesel para produção de misturas com querosene de aviação mineral, o que pode impactar significativamente o balanço energético.

Uma alternativa à destilação para a separação de ácidos graxos e ésteres de ácidos graxos é a adsorção usando diferentes adsorventes, como zeólitas e sílica cristalina (*silicalite*) (NEUZIL et al., 1977; LOGAN; UNDERWOOD, 1979; ÜSTÜN, 1996; CLEARY, et al., 1982; CLEARY; KULPRATHIPANJA; NEUZIL, 1985a,1985c). O processo de adsorção é um método relativamente simples e barato para separação de componentes de misturas. De acordo com Cleary et al. (1982), o uso de uma peneira molecular de sílica cristalina hidrofóbica não zeolítica é capaz de separar os ésteres de ácidos encontrados na resina residual da destilação da terebintina dos ésteres de ácidos graxos. Üstün (1996) estudou a separação de FAME por adsorção seletiva utilizando peneira molecular do tipo comercial 13X, a separação dos ésteres metílicos dos ácidos resinosos foi efetiva e quase completa.

3.4.1 Adsorção e isoterma de adsorção

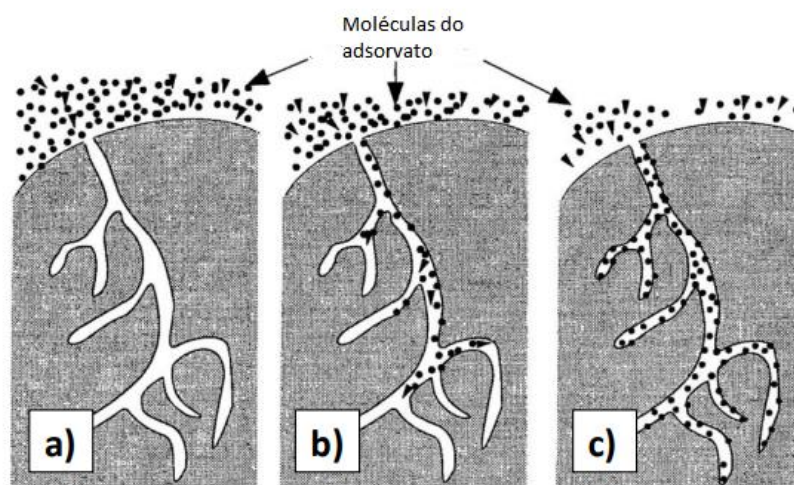
O processo de separação por adsorção tem sido reconhecido como um método efetivo e econômico para remoção de metais pesados (FU, 2011) e poluentes orgânicos (OLIVEIRA, 2008) de efluentes industriais, na clarificação e na remoção de impurezas em suspensão na indústria do petróleo, e na separação de bioprodutos (MUSTAFA, 2007).

O processo de adsorção consiste na transferência de uma substância de uma fase líquida ou gasosa para a superfície de um sólido (adsorvente). A separação por adsorção é influenciada por fatores como a natureza do adsorvente (área superficial, tamanho do poro, densidade, grupos funcionais presentes na superfície e hidrofobicidade), natureza do adsorbato (polaridade, tamanho da molécula, solubilidade e acidez ou basicidade) e condições operacionais (temperatura, pH e natureza do solvente). O processo baseia-se no fato de que existe um gradiente de concentração do adsorbato em solução e o adsorvente, de modo que o adsorbato migra da solução para os poros do adsorvente para atingir o ponto de máxima força de atração e, assim, ser adsorvido (NASCIMENTO et al., 2014).

A propriedade mais desejável ou o pré-requisito para um bom adsorvente é que ele tenha uma grande área superficial por unidade de massa. O volume da área superficial deve-se à presença de poros internos de diferentes tamanhos que podem ser classificados em três categorias, ou seja, microporo (< 2 nm), mesoporo (2-50 nm) e macroporos (> 50 nm). O adsorvente é bastante específico na capacidade de adsorver, dependendo do tamanho do poro e

tamanho das moléculas que são adsorvidas. Quando um adsorvato entra em contato com o adsorvente, ocorre o processo de adsorção até que o equilíbrio de adsorção é alcançado (NASCIMENTO et al., 2014). Como visto na Figura 7, as moléculas de adsorvato se difundem para dentro dos poros do adsorvente.

Figura 7- Etapas do mecanismo de adsorção: (a) difusão do adsorvato na superfície do adsorvente; (b) migração das moléculas de adsorvato para dentro dos poros do adsorvente; (c) formação de monocamada de adsorvato na superfície do adsorvente.



Fonte: REPO, 2011.

No equilíbrio, quando a taxa de adsorção é igual à taxa de dessorção, a quantidade restante de adsorvato na solução é medida e a massa do adsorvato que foi adsorvido pode então ser calculada a partir da Equação 1 (ITODO et al, 2012; DUFF; RON; VAUGHAN, 1988):

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{w} V \quad (1)$$

onde C_0 e C_e (mg mL^{-1}) correspondem às concentrações inicial e final de adsorvato, respectivamente, q_e é a quantidade adsorvida (mg g^{-1}), V é o volume da solução (mL) e w é a massa de adsorvente usada (g).

A capacidade de adsorção do adsorvente é determinada usando os modelos de isotermas de adsorção que são relações entre quantidade de adsorvato no adsorvente em função da pressão (para gases) ou da concentração (para líquidos), a uma temperatura constante (BREZONIK; ARNOLD, 2011). As isotermas de adsorção ajudam a projetar e avaliar o sistema experimental e a descrever os processos de superfície do adsorvente, o tipo de adsorção

(monocamada ou multicamada) e a capacidade do adsorvente (BANSAL, 2005; NASCIMENTO et al., 2014). As isotermas mais utilizadas para modelagem de processos de adsorção em fase líquida são os modelos de isotermas de Langmuir e de Freundlich (BANSAL, 2005; NASCIMENTO et al., 2014).

O modelo de Langmuir é o modelo mais simples e assume que (a) existe um número específico de sites; (b) todos os locais têm a mesma energia de adsorção; (c) não há interação entre moléculas adsorvidas e sítios vizinhos; (d) a adsorção é reversível; e (e) a adsorção ocorre em uma monocamada. Este modelo é descrito pela Equação 2:

$$q_e = \frac{q_m k_\alpha C_e}{1 + k_\alpha C_e}, \quad (2)$$

onde q_m é a capacidade máxima de adsorção (mg g^{-1}) e k_α é a constante de Langmuir relacionada à energia de adsorção. A Equação 2 é rearranjada em uma forma linear (Equação 3) para testar os dados experimentais (DUFF; ROSS; VAUGHAN, 1988; ALVES et al., 2015).

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m} C_e + \frac{1}{q_m k_\alpha} \quad (3)$$

A isoterma de adsorção de Freundlich é um modelo empírico que descreve o processo de adsorção em uma superfície heterogênea com uma distribuição exponencial de centros ativos. O modelo é descrito pela Equação 4. A equação 5 mostra a forma linearizada da Equação 4 (ITODO et al., 2012).

$$q_e = K_F C_e^{1/n}, \quad (4)$$

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e, \quad (5)$$

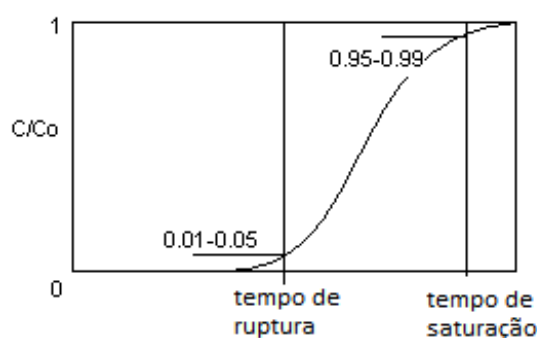
onde K_F é a constante de Freundlich (L g^{-1}), relacionada à capacidade de adsorção e n é a intensidade de adsorção do adsorvente (adimensional).

3.4.2 Adsorção em leito fixo

A adsorção de colunas de leito fixo, ou leito recheado, tem sido utilizada em muitos processos de separação e purificação. Em sistemas multicomponentes, o desempenho de uma coluna de leito fixo e o comportamento do adsorvente são avaliados através de curvas de concentração *versus* tempo, chamadas curvas de ruptura ou "breakthrough" (PARK e KNAEBEL, 1992; CHERN; CHIEN, 2012).

O processo é transiente e a quantidade de material adsorvido no leito depende tanto da posição quanto do tempo. Quando o fluido entra em contato com o leito, ele entra em contato com as primeiras camadas de adsorvente; aí ocorre a maior parte da transferência de massa. O soluto é adsorvido, preenchendo alguns dos sítios disponíveis, saturando o adsorvente perto da entrada do leito. A região ativa desloca-se pelo leito à medida que o tempo passa. O fluido que sai do leito é pobre em soluto, pelo menos até que a maior parte do leito esteja saturado. O ponto de ruptura ocorre quando a concentração do fluido que sai do leito aumenta, ou seja, quando o soluto não adsorvido começa a emergir. Normalmente, uma composição de ponto de ruptura é definida como a quantidade máxima de soluto que pode ser aceitavelmente perdida, geralmente algo entre 1 e 5%. Este perfil de concentração é mostrado na Figura 8.

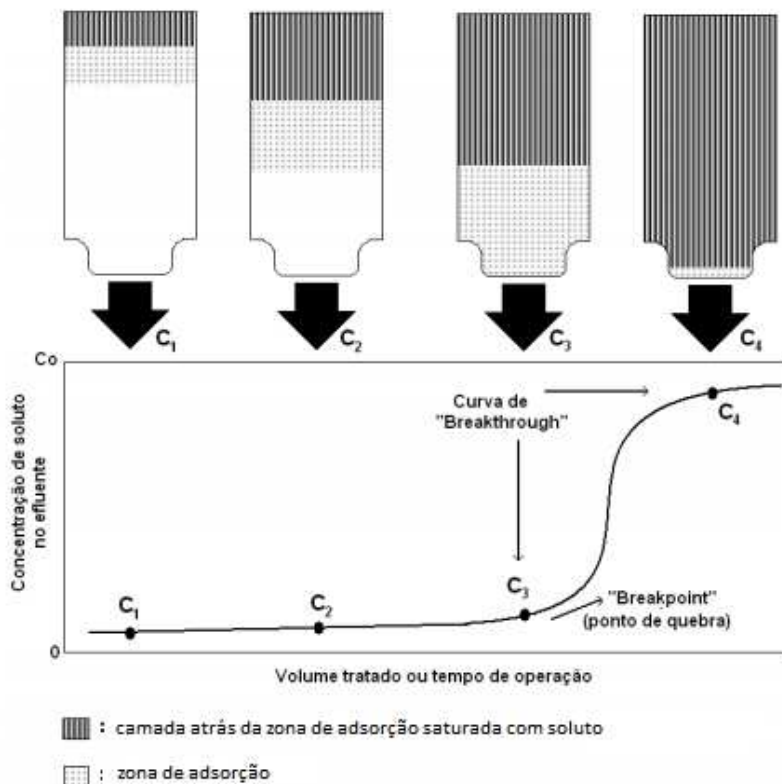
Figura 8- Perfil de concentração em coluna de recheio (leito fixo).



Fonte: SHAHALAM et al., 1996.

À medida que o processo prossegue, o adsorvente próximo à entrada é quase saturado, e a maior parte da transferência de massa ocorre ainda mais a partir da entrada. O gradiente de concentração é em forma de "S" e a região onde a maior parte da mudança ocorre é chamada de zona de transferência de massa, como mostrado na Figura 9. Este é o comportamento real do processo de transferência de massa em leitos fixos. Quando as resistências de transferência de massa axial ou radial são negligenciadas, a adsorção ocorre de forma homogênea e esse é o caso ideal.

Figura 9 - Curva de ruptura em coluna de leito fixo.



Fonte: SHAHALAM et al., 1996.

O mecanismo específico de adsorção em sistemas contínuos depende das características difusivas da solução e do adsorvente. Embora o macrotransporte seja responsável pelo movimento através do leito, o microtransporte controla a adsorção pelo movimento através dos poros do adsorvente. As etapas propostas para os mecanismos de adsorção são a difusão através do filme líquido ou da camada limite externa, difusão através da partícula porosa, resultando em adsorção na superfície interna e uma combinação dos dois primeiros passos propostos. Das etapas listadas, a difusão intrapartícula é a etapa mais comum de limitação de taxa.

3.4.3 Adsorventes

Adsorvente é uma substância com as propriedades de adsorção, como, seletividade, alta capacidade de adsorção, estabilidade química e térmica, baixa solubilidade no solvente transportador, capacidade de regeneração, estabilidade física e baixo custo (McKAY, 1996).

Carvão ativado (Figura 10) é um adsorvente amplamente utilizado em processos de adsorção para tratamento de água e efluentes, entre outros. O carvão ativado inclui uma larga faixa de materiais carbonáceos amorfos que apresentam alto grau de porosidade e extensa área

superficial interna ($500 - 2000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), obtidos por combustão, combustão parcial ou decomposição térmica de substâncias carbonáceas (BANSAL, 2005; OLIVEIRA, 2008).

Figura 10 - Carvão ativado: a) moído, b) granulado.

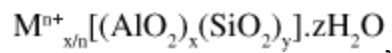


Fonte: GRACE, 2008.

Resíduos da agricultura ou rejeitos da produção de biocombustíveis (material ligocelulósico e/ou amiláceo) têm sido apontados como materiais precursores potenciais para a produção de carvão ativado para uso como adsorventes de baixo custo. O processo de produção de carvão ativado a partir de resíduos agroindustriais é praticamente o mesmo para a produção de carvão ativado comercial, requerendo pouca ou nenhuma modificação em equipamentos ou processo (OLIVEIRA, 2008; CLARK et al., 2012). A ativação química de carvões é feita com ZnCl_2 , hidróxidos de metais alcalinos, ácidos (H_3PO_4 , H_2SO_4), entre outros, e aquecimento moderado entre $400 \text{ }^\circ\text{C}$ e $600 \text{ }^\circ\text{C}$, para desidratação e exposição da estrutura porosa do carvão (NUNES; FRANCA; OLIVEIRA, 2009).

Dependendo das condições de carbonização e da temperatura empregada, o carvão ativado pode apresentar característica ácido/base, o que vai definir o tipo de material que será adsorvido, se ácido ou básico. Devido à sua alta capacidade de adsorção, o carvão ativado tem sido muito utilizado em diversos processos de separação, apesar de ser um processo relativamente caro.

Peneiras moleculares são sólidos porosos com poros de dimensões moleculares, $0,3 - 2,0 \text{ nm}$ de diâmetro. Podem ser cristalinas com um tamanho de poro uniforme delineado por sua estrutura cristalina, como as zeólitas, ou amorfas. As zeólitas são as peneiras moleculares comerciais mais utilizadas. Elas são formadas por aluminossilicatos de metais alcalinos e alcalinos terrosos, tais como, sódio, potássio, magnésio e cálcio, quimicamente representadas pela fórmula geral abaixo:

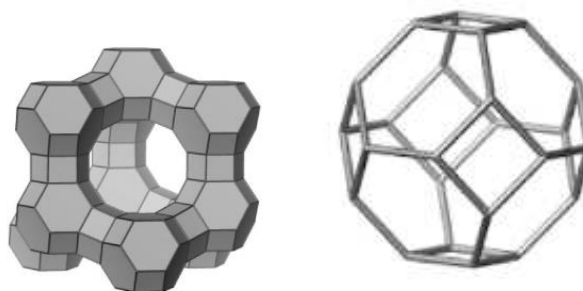


em que n é a carga do cátion passível de troca; M^{n+} é o cátion dos grupos 1 ou 2 ou outros cátions metálicos, não-metálicos ou orgânicos e z é o número de mols de água de hidratação (JACOBS et al., 2001).

As zeólitas são usadas como adsorventes para secagem de gases e produtos de limpeza, remoção de compostos orgânicos e inorgânicos de líquidos e gases. Podem ser naturais, naturais modificadas ou sintéticas. Suas principais propriedades físico-químicas são: estabilidade térmica, alto potencial de adsorção a baixas temperaturas e capacidade de sorção de água dos gases (IAKOVLEVA; SILLANPÄÄ, 2013). São formadas por uma estrutura tridimensional que forma poros de tamanhos uniformes e dimensões moleculares (diâmetro de poro ≤ 20 Å). A rede cristalina é formada de unidades SiO_4 ou AlO_4 , ligadas entre si por quatro átomos de oxigênio em geometria tetraédrica, em uma estrutura microporosa contendo moléculas de água em suas cavidades (FIGUEIREDO; RIBEIRO, 1987; CEJKA et al., 2007). São conhecidos 191 tipos de estruturas, designadas por códigos de três letras pela *International Zeolite Association Structure Commission* (IZA). Novos tipos de estruturas estão continuamente sendo descobertas por pesquisadores (KULPRATHIPANJA, 2010).

As zeólitas X são constituídas pela estrutura de faujasita (FAU), constituída por celas de sodalita conectadas através de prismas hexagonais. O poro, que é formado por um anel de 12 membros, tem um diâmetro relativamente grande ($> 5,0$ Å). A cavidade interna tem um diâmetro de 12 Å e é circundada por 10 celas de sodalita (Figura 11).

Figura 11 - Estrutura da zeólita do tipo X e da cela de sodalita

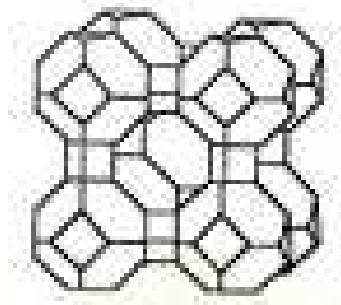


Fonte: KULPRATHIPANJA, 2010.

As zeólitas do tipo A são formadas por estruturas LTA, que contêm celas de sodalita formando um anel de 8 membros que contém um poro com abertura de aproximadamente 4 Å. A Figura 12 mostra a estrutura LTA que forma as zeólitas do tipo A

(3A, 4A, 5A).

Figura 12 - Estrutura LTA presente nas zeólitas do tipo A.



Fonte: KULPRATHIPANJA, 2010.

Há poucos trabalhos citados na literatura sobre uso de peneira molecular ou carvão ativado para separar ácidos graxos ou ésteres graxos de misturas de óleos. Alguns estudos descrevem a separação de ácidos graxos e ésteres de ácidos graxos de diferentes graus de insaturação por adsorção seletiva utilizando peneiras moleculares como adsorventes, como por exemplo, a separação de ésteres de ácidos graxos saturados e insaturados utilizando zeólitas Y ou X (LOGAN; UNDERWOOD, 1979; CLEARY; KULPRATHIPANJA; NEUZIL, et al., 1977; ÜSTÜN, 1996). Nestes estudos, as zeólitas utilizadas como adsorventes nos processos de separação foram empregadas em coluna de leito fixo compactado em contato com a mistura de alimentação da coluna e do dessorvente. Segundo os autores, a separação dos ésteres de ácidos graxos saturados e insaturados depende da atração eletroquímica entre o adsorvente e os ésteres.

Cleary et al. (1982) registraram um processo para a separação de ácidos graxos saturados por adsorção seletiva em *silicalite*. *Silicalite* (ou, literalmente, “sílica-leve” ou “sílica cristalina”) é um material microporoso, cujo tamanho e forma de seus poros permitem que funcione como uma peneira molecular, aceitando as moléculas de ácidos graxos saturados (que são relativamente flexíveis) em sua estrutura interna, rejeitando as moléculas dos ácidos graxos insaturados (relativamente rígidas) (CLEARY et al., 1985; PATTON, 2000).

Cleary et al. (1985b) propuseram um processo de separação de ácido oleico pelo contato da mistura formada por ácido oleico e ácido linoleico em peneira molecular *silicalite*. O ácido oleico foi retido na peneira molecular e recuperado com um fluido de deslocamento, preferencialmente, acetona, metiletilcetona e dietilcetona, devido ao índice de polaridade desses compostos (mínimo 3,5). O processo foi conduzido em coluna de vidro onde o adsorvente formou um leito fixo empacotado no qual a mistura de alimentação e o líquido de deslocamento

escoaram em contracorrente. À mistura de alimentação foi adicionado um diluente que não é adsorvido na superfície da *silicalite*.

Üstün (1996) estudou a separação de ácidos graxos e ésteres de ácidos graxos de óleos residuais por adsorção seletiva sobre zeólita 13X comercial em diferentes solventes e obteve rendimentos superiores a 90%.

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Caracterização físico-química do óleo da amêndoa de macaúba

O óleo de macaúba foi obtido comercialmente² e caracterizado no Laboratório de Processos Orgânicos do Instituto de Ciência e Tecnologia, Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri (ICT / UFVJM) quanto aos aspectos descritos abaixo.

4.1.1 Determinação do índice de acidez

O índice de acidez é definido como o número de miligramas de KOH necessários para neutralizar os ácidos graxos livres de 1,0 g de amostra. O método utilizado foi o método potenciométrico descrito pelo Instituto Adolf Lutz (1985) (APÊNDICE A).

4.1.2 Determinação do índice de refração

O índice de refração do óleo foi medido em um refratômetro de ABBE, ajustado com água destilada à temperatura de 40 °C, conforme descrito no APÊNDICE A.

4.1.3 Determinação da viscosidade cinemática e da massa específica

A viscosidade cinemática, descrita como a resistência ao fluxo de um fluido sob a gravidade, foi determinada a partir dos dados de viscosidade dinâmica obtidos em um viscosímetro Brookfield DV III – Ultra Rheometer, a 40 °C (APÊNDICE A).

4.2 Reação de transesterificação

O óleo da amêndoa da macaúba foi submetido à reação de transesterificação via catálise básica homogênea, sob refluxo e agitação magnética. Primeiramente, foi preparado o reagente metóxido de sódio com 0,5 g de NaOH e 20 g de metanol. Em seguida, o reagente foi misturado com 100 g de óleo em balão de vidro acoplado a um sistema de refluxo e agitação magnética. A temperatura de operação foi mantida em 60 °C e a formação do produto de reação

² Paradigma Óleos Vegetais Ltda. Avenida Bela Vista, 681 – Bela Vista II – Campo do Paranaíba – MG.

foi acompanhada por cromatografia em camada delgada (CCD), utilizando como eluente uma solução de hexano e acetato de etila na proporção 9:1, e as placas de CCD foram reveladas em câmara de iodo sublimado. Ao final da reação, a mistura reacional foi colocada em funil de separação e, após o tempo de decantação, separou-se a glicerina (porção inferior). Lavou-se o biodiesel obtido com água e solução salina e mediu-se o pH. Em seguida, o biodiesel obtido foi novamente lavado com água e seco com sulfato de magnésio anidro.

4.2.1 Caracterização do biodiesel obtido na reação de transesterificação

Os ésteres de ácidos graxos (biodiesel) obtido na transesterificação foi submetido a análises para determinação do índice de acidez e viscosidade cinemática pelos mesmos métodos descritos nas seções 4.1.1 a 4.1.3.

4.3 Obtenção dos adsorventes

O processo de separação das frações leves de ácidos graxos e ésteres de ácidos graxo foi testado por adsorção em batelada e em coluna. Diferentes tipos de materiais foram testados: torta *in natura* da extração do óleo de macaúba (amêndoa e polpa), carvão ativado preparado a partir da torta da macaúba e as zeólitas comerciais 13X e 5A. As tortas da extração do óleo da macaúba (polpa e amêndoa) e o carvão da torta da polpa da macaúba não adsorveram os ésteres de ácidos graxos do biodiesel. Assim, foram analisados os resultados da adsorção das frações leves do biodiesel sobre o carvão preparado a partir da torta da amêndoa da macaúba e as zeólitas comerciais.

4.3.1 Preparação do carvão ativado

O carvão ativado, CA, foi preparado a partir do resíduo (torta) gerado na extração do óleo da amêndoa da macaúba. A torta foi previamente lavada com água destilada e seca em estufa durante 4 horas a 105 °C. O material seco foi carbonizado em uma mufla por 2 horas a 500 °C. O carvão obtido foi ativado com 85% de ácido fosfórico, usando 1,7 g de ácido por grama de carvão sob agitação por 24 horas. Em seguida, o carvão foi lavado com água destilada para remover o excesso de ácido até o pH atingir um valor em torno de 7,0; depois foi seco em estufa a 110 °C por 12 horas, conforme método descrito por Alves et al. (2015). O carvão ativado obtido foi moído e classificado granulometricamente.

4.3.2 Obtenção das zeólitas

As zeólitas 13X e 5A testadas, Z13X e Z5A, respectivamente, adquiridas comercialmente (Sigma-AldrichTM), foram previamente desidratadas em estufa a 105 °C por 12 horas. A Tabela 2 mostra as características das peneiras moleculares utilizadas neste trabalho, de acordo com Sigma-AldrichTM.

Tabela 2 - Características das zeólitas 13X e 5A.

Peneiras moleculares	Fórmula química	Diâmetro de poro (Å)	Tamanho da pérola (mesh)
13X	$\text{Na}_{86}[\text{AlO}_2]_{86}(\text{SiO}_2)_{106} \cdot \text{H}_2\text{O}$	13	45 - 60
5A	$\text{Na}_{12}[(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12}] \cdot 27\text{H}_2\text{O}$	5	5 - 8

4.4 Testes para separação das frações de ésteres de ácidos graxos do biodiesel

Os testes para separação das frações de ésteres de ácidos graxos do biodiesel foram realizados em batelada e em coluna por adsorção em CA e zeólitas Z13X e Z5A. Os estudos cinéticos de adsorção de frações de FAME com 8, 10 e 12 carbonos foram realizados em batelada, com temperatura mantida constante. Os experimentos foram realizados em frascos Erlenmeyer de 100 mL sobre um agitador orbital contendo uma massa fixa de adsorvente (15 g L⁻¹) misturado com biodiesel. Foram retiradas alíquotas de 2 mL em diferentes intervalos de tempo e a concentração das frações C8, C10 e C12 residuais foram analisadas por cromatografia gasosa. A quantidade de FAME com C8, C10 e C12 por unidade de massa de adsorvente (mg/g) foi determinada usando a Equação 1. Para avaliar o processo de adsorção para a separação das cadeias FAME C8, C10 e C12, os dados experimentais foram testados utilizando o modelo de isoterma de Langmuir.

O processo de adsorção em sistemas de fluxo contínuo foi conduzido em colunas de vidro com cerca de 20 cm de altura e cerca de 1,5 cm de diâmetro. O leito das colunas foi formado com o material empregado na separação, carvão, zeólita 13X e zeólita 5A, com cerca de 12 cm de altura (cerca de 6g, 7g e 8g, respectivamente). O biodiesel percorreu o leito de forma descendente a uma vazão de, aproximadamente, 10 mL min⁻¹. As amostras foram coletadas em diferentes tempos para análise por cromatografia gasosa. A Figura 13 mostra as colunas com os adsorventes utilizados.

Figura 13 - Colunas utilizadas no processo de separação das frações de biodiesel: (a) leito de carvão ativado; (b) leito de zeólita 13X; (c) leito de zeólita 5A.



Fonte: próprio autor.

4.5 Análise das frações coletadas nas etapas de adsorção

A concentração das amostras coletadas nos ensaios de separação (adsorção) foram analisadas por cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massas (CG-EM) em um equipamento QP2010 Ultra (Shimadzu Corporation, Tokyo, Japan), provido de uma coluna capilar de sílica fundida RxI-1 ms (Restek Co.), no Departamento de Química ICEX, Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG). Os resultados das análises foram baseados na comparação entre os espectros de massa medidos e os espectros de massa fornecidos pelo *software* da biblioteca NIST/EPA / NIH, disponível na configuração do CG-EM. Os dados de concentração foram calculados de acordo com a Norma Europeia EN 14103 (Equação 6), usando heptadecanoato de metila como padrão interno (PI).

$$\text{conc. éster} = \frac{\text{áreaéster} \times \text{conc.PI}}{\text{áreaPI}} \quad (6)$$

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização físico-química do óleo de amêndoa da macaúba e do biodiesel obtido

O óleo da amêndoa da macaúba e o biodiesel produzido pela transesterificação do óleo foram caracterizados quanto ao índice de acidez, índice de refração, viscosidade e massa específica. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 - Resultados dos testes de caracterização do óleo da amêndoa da macaúba e do biodiesel.

Parâmetros analisados	Óleo da amêndoa da macaúba	Biodiesel	Padrões ANP para biodiesel*
Índice de acidez (mg KOH·g ⁻¹)	2,1	0,3	0,5
Índice de refração a 40°C	1,4512	1,4425	-
Viscosidade a 40°C (mm ² ·s ⁻¹)	32,5	4,2	3,0 a 6,0
Massa específica (kg·m ⁻³)	927	917	850 a 900

*Fonte: ANP, 2014

O índice de acidez ou ácido graxo livre (AGL) reflete a quantidade de ácidos graxos hidrolisados dos triacilgliceróis e é expresso em miligramas de hidróxido de potássio necessários para neutralizar os ácidos graxos livres presentes em um grama de óleo ou gordura. De acordo com Kinast (2003), os óleos e gorduras são classificados em óleos refinados, AGL < 1,5 %; óleos com baixo teor de ácidos graxos livres, AGL < 4 %; e óleos e gorduras com alto teor de ácidos graxos livres, AGL ≥ 20 %. Óleos refinados e óleos com baixo teor de AGL podem ser submetidos à reação de transesterificação catalisada com base. Os óleos e gorduras com alto teor de AGL devem ser submetidos primeiro a uma esterificação ácida antes do processo de transesterificação. Os altos teores de AGL levam à formação de sabão durante a hidrólise alcalina (saponificação). A formação de sabão aumenta a emulsificação dos produtos, aumentando a solubilidade dos ésteres formados em glicerol e, assim, inibe a sua separação. Além disso, exige maior consumo de catalisador, aumentando o custo do processo (CÉSAR et al., 2015). O óleo da amêndoa da macaúba utilizado neste trabalho apresentou um valor de índice de acidez de 2,1 mg KOH·g⁻¹, classificado como um óleo de baixo teor de acidez e, portanto, adequado para catálise básica homogênea. O índice de acidez do biodiesel preparado foi de 0,3 mg KOH g⁻¹; a ANP estabelece que o índice de acidez do biodiesel não ultrapasse 0,5 mg KOH g⁻¹ (Tabela 1).

O índice de refração de óleos e gorduras é usado como critério de identificação e

qualidade. De acordo com a sua natureza, os óleos e as gorduras podem desviar com maior ou menor intensidade os raios luminosos que os atravessam; assim, o índice de refração aumenta com o tamanho da cadeia hidrocarbonada e com o grau de insaturação dos ácidos graxos que compõem os triglicerídeos. Uma vez que o índice de refração aumenta com o grau de insaturação, pode-se dizer que ele aumenta com o número de iodo e pode ser usado para controlar o progresso de hidrogenação de cadeias insaturadas (JOSLYN, 2012). Os valores obtidos para o óleo e para o biodiesel foram 1,4512 e 1,4425, respectivamente (Tabela 2). Esta pequena diferença entre os valores do índice de refração do óleo e do biodiesel se deve à presença de ácidos graxos livres no óleo, que no biodiesel é menor.

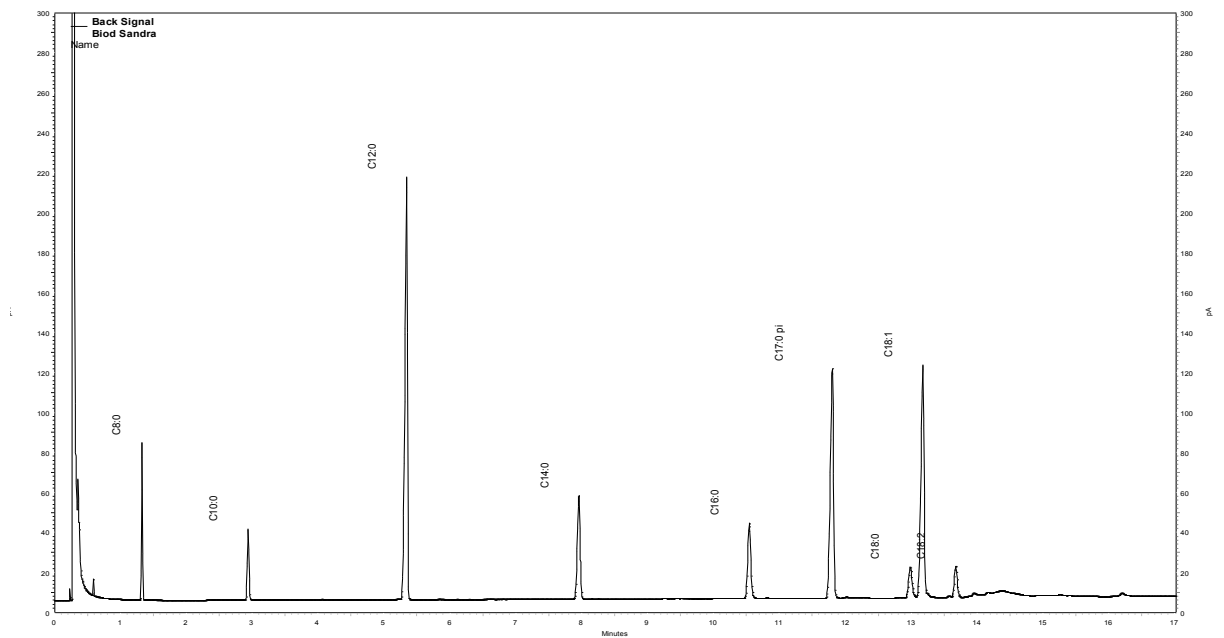
Viscosidade e massa específica são propriedades importantes na caracterização do biodiesel porque influenciam significativamente o funcionamento dos motores de injeção por compressão (motores diesel) no que diz respeito à circulação e injeção do combustível. A viscosidade é a principal razão pela qual a transesterificação é necessária, uma vez que a viscosidade relativamente mais alta dos óleos vegetais os tornam inadequados para uso como combustível. Um combustível com viscosidade mais elevada pode causar muita resistência à bomba, danos no filtro, combustão fraca, aumento de fuligem de escape e emissões. Em geral, uma maior viscosidade leva a uma menor atomização do combustível. A viscosidade aumenta com o aumento do grau de saturação da cadeia carbônica e depende fortemente da natureza e do número de ligações duplas em compostos oleosos de cadeias insaturadas, não sendo muito afetada em relação à posição da ligação dupla. Ácidos graxos livres ou compostos com grupos hidroxí possuem uma viscosidade significativamente maior (KNOTHE; STEIDLEY, 2005; RAO et al., 2010; AYETOR; SUNNU; PARBEY, 2015). A viscosidade do óleo de amêndoa da macaúba medida foi de $32,5 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$. A viscosidade do biodiesel obtido foi de $4,2 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$. A viscosidade do óleo maior que a do biodiesel é um resultado esperado, visto que as interações entre as moléculas de ácidos graxos presentes no óleo são mais intensas (interações de van der Waals entre moléculas maiores) do que aquelas entre as moléculas de ésteres no biodiesel (interações de van der Waals entre moléculas de um terço do tamanho daquele dos triglicerídeos).

A massa específica do óleo e do biodiesel está relacionada à sua estrutura molecular; quanto maior o tamanho das cadeias carbônicas, maior será a densidade. Entretanto, a presença de ligações duplas nas cadeias reduzirá a densidade. Os valores encontrados na caracterização do óleo e do biodiesel foram 927 kg m^{-3} e 917 kg m^{-3} , respectivamente.

5.2 Análise das amostras coletadas nos processos de separação

A identificação das frações de ésteres após o processo de separação em coluna foi feita por cromatografia gasosa. O cromatograma dos ésteres metílicos que compõem o biodiesel preparado a partir do óleo da amêndoa da macaúba é mostrado na Figura 14. Como era esperado, uma vez que o óleo da amêndoa da macaúba é rico em ácido láurico, observa-se a predominância do laurato de metila (C12:0) na composição do biodiesel.

Figura 14 - Cromatograma obtido por CG/EM para o biodiesel do óleo da amêndoa da macaúba



A Tabela 4 mostra os principais ésteres metílicos do biodiesel do óleo da amêndoa da macaúba e seus respectivos teores obtidos por CG/EM.

Tabela 4 - Principais ésteres metílicos do biodiesel do óleo da amêndoa da macaúba.

Éster	Área do pico	Concentração do éster (mg·mL ⁻¹)	Teor de éster (%)
Octanoato de metila (C ₉ H ₁₈ O ₂) (C8:0)	648942	0,43	4,34
Decanoato de metila (C ₁₁ H ₂₂ O ₂) (C10:0)	530320	0,35	3,55
Laurato de metila (C ₁₃ H ₂₆ O ₂) (C12:0)	4423255	2,96	29,59
Miristato de metila (C ₁₅ H ₃₀ O ₂) (C14:0)	1188844	0,79	7,95
Palmitato de metila (C ₁₇ H ₃₄ O ₂) (C16:0)	988466	0,66	6,61
Estearato de metila (C ₁₉ H ₃₈ O ₂) (C18:0)	454920	0,30	3,04
Oleoato de metila (C ₁₉ H ₃₆ O ₂) (C18:1)	3055859	2,04	20,44
Linoleato de metila (C ₁₉ H ₃₄ O ₂) (C18:2)	399909	0,27	2,67
Docosonoato de metila (C ₂₃ H ₄₆ O ₂) (C22:0)	64367	0,04	0,43

Fonte: próprio autor

5.2.1 Ensaio de adsorção

Os dados obtidos foram avaliados segundo a isoterma de Langmuir. A aplicabilidade da equação isotérmica de melhor ajuste que descreveu o processo de adsorção foi predita pelo coeficiente de regressão, valores de R². Os dados dos testes de adsorção em batelada para os sistemas estudados são apresentados nas Tabelas 5, 6 e 7.

Tabela 5 – Dados de adsorção em batelada sobre carvão ativado da torta da amêndoa da macaúba.

Tempo (min)	Concentração (mg mL ⁻¹)							
	C8	C10	C12	C14	C16	C18	C18:1	C18:2
0	0,43	0,35	2,96	0,80	0,66	0,30	2,04	0,27
60	0,26	0,29	2,09	0,80	0,92	0,59	3,74	0,43
120	0,19	0,21	2,28	0,74	0,75	0,43	2,85	0,34
360	0,12	0,15	1,76	0,59	0,63	0,37	2,48	0,30
480	0,18	0,21	2,18	0,66	0,67	0,38	2,64	0,33
1440	0,16	0,17	2,04	0,66	0,63	0,37	2,40	0,29

Tabela 6 – Dados de adsorção em batelada sobre zeólita 13X.

Tempo (min)	Concentração (mg mL ⁻¹)							
	C8	C10	C12	C14	C16	C18	C18:1	C18:2
0	0,43	0,35	2,96	0,80	0,66	0,30	2,04	0,27
60	0,33	0,27	2,56	0,73	0,66	0,30	2,25	0,28
120	0,22	0,20	2,06	0,64	0,61	0,31	2,23	0,26
360	0,26	0,24	2,46	0,73	0,67	0,32	2,37	0,29
480	0,32	0,26	2,46	0,74	0,63	0,28	2,08	0,25
1440	0,28	0,24	2,39	0,73	0,67	0,33	2,38	0,29

Tabela 7 – Dados de adsorção em batelada sobre zeólita 5A.

Tempo (min)	Concentração (mg mL ⁻¹)							
	C8	C10	C12	C14	C16	C18	C18:1	C18:2
0	0,43	0,35	2,96	0,80	0,66	0,30	2,04	0,27
60	0,25	0,22	2,59	0,71	0,65	0,28	2,30	0,26
120	0,22	0,20	2,72	0,71	0,61	0,26	2,05	0,24
360	0,38	0,32	2,84	0,85	0,68	0,27	2,18	0,24
480	0,17	0,18	2,38	0,68	0,61	0,26	2,19	0,25
1440	0,24	0,22	2,59	0,72	0,63	0,27	2,17	0,25

A Figuras 15 a 17 mostram as isotermas de adsorção de Langmuir das frações C8

para os adsorventes carvão ativado da torta da amêndoa da macaúba, zeólita 13X e zeólita 5A.

Figura 15 - Isoterma de adsorção de Langmuir das frações C8 sobre carvão ativado.

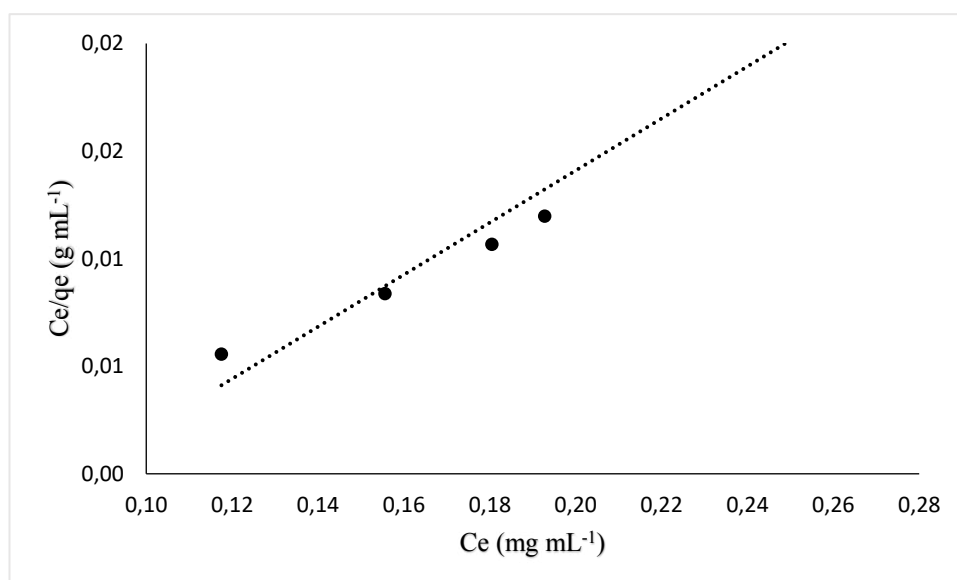


Figura 16 - Isoterma de adsorção de Langmuir da fração C8 sobre zeólita 13X.

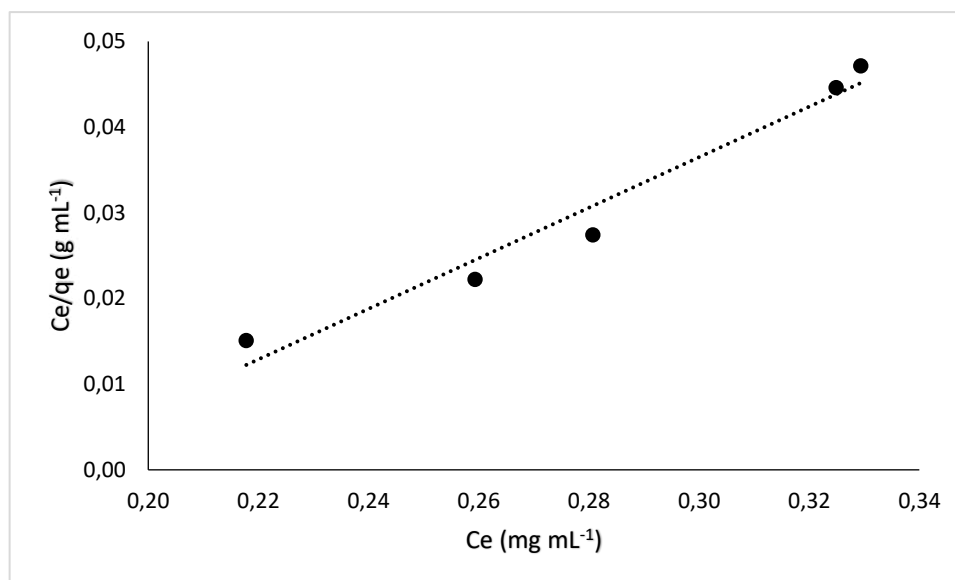
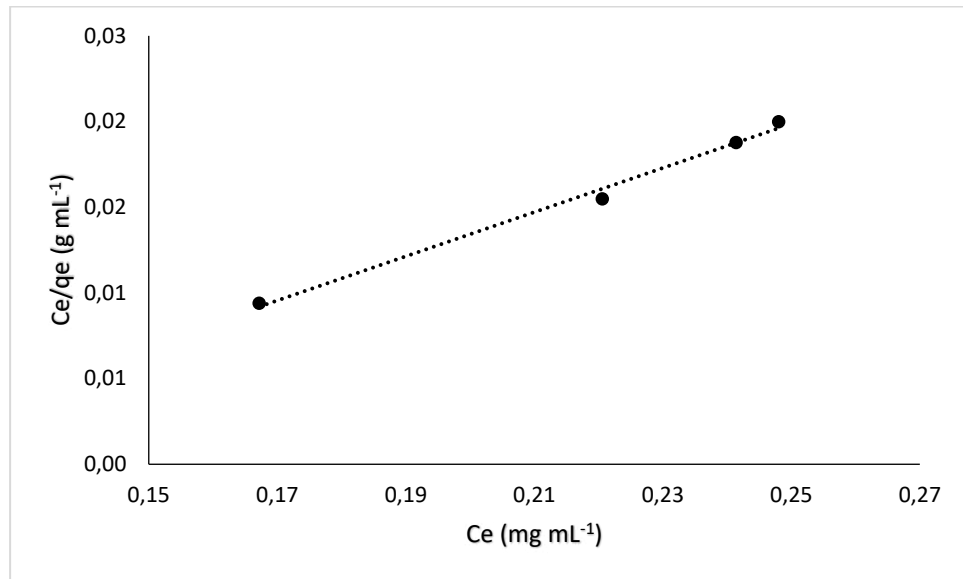


Figura 17- Isoterma de adsorção de Langmuir da fração C8 sobre zeólita 5A.



As isotermas obtidas para as frações C8 apresentaram coeficientes de correlação, R^2 , de 0,994, 0,963 e 0,992, para os adsorventes CA, Z13X e Z5A, respectivamente, carvão ativado da torta da amêndoa da macaúba, zeólita 13X e zeólita 5A.

A Figuras 18 a 20 mostram as isotermas de adsorção de Langmuir das frações C10 para os adsorventes CA, Z13X e Z5A, respectivamente.

Figura 18 - Isoterma de adsorção de Langmuir da fração C10 sobre carvão ativado.

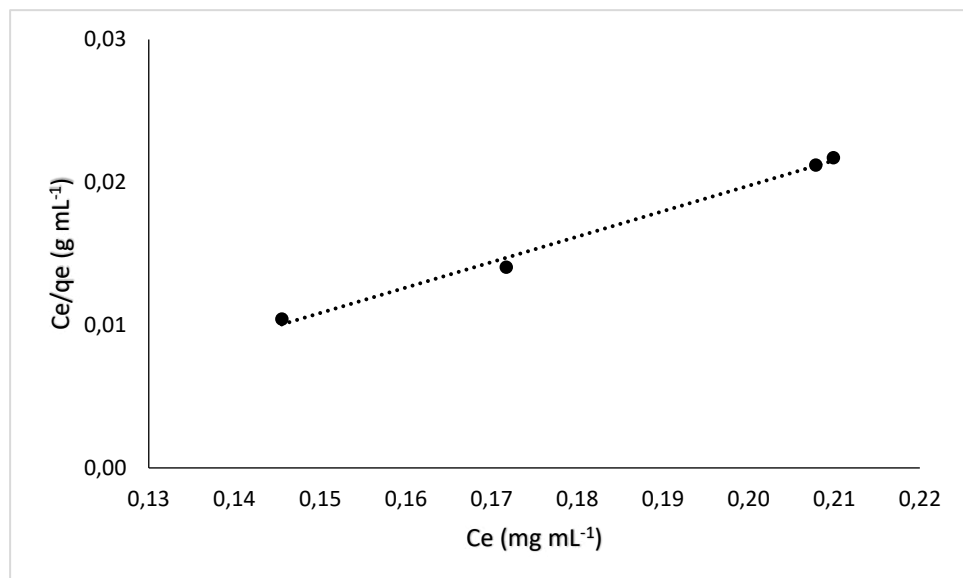


Figura 19 - Isoterma de adsorção de Langmuir da fração C10 sobre zeólita 13X.

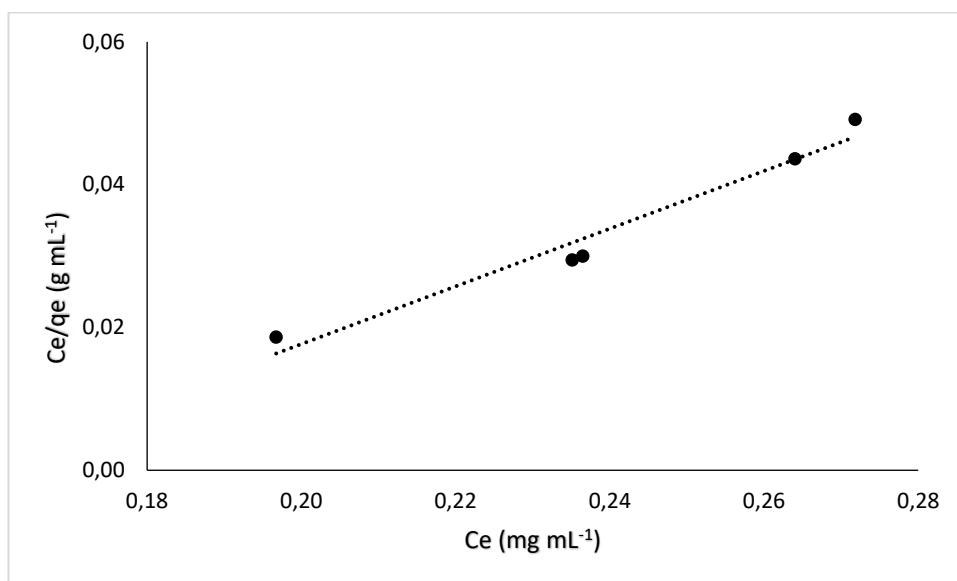
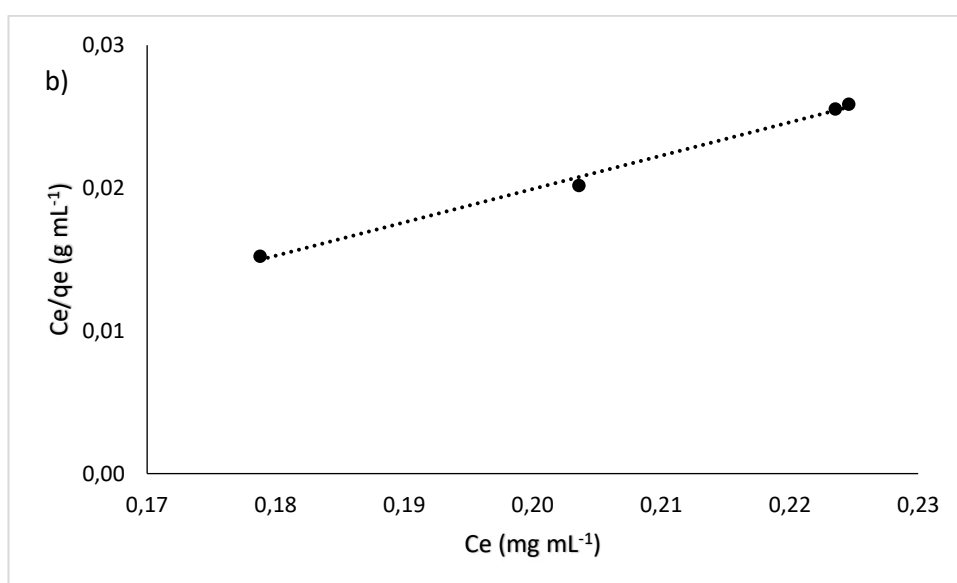


Figura 20 - Isoterma de adsorção de Langmuir da fração C10 sobre zeólita 5A.



As isotermas obtidas para as frações C10 apresentaram coeficientes de correlação, R^2 , de 0,993, 0,961 e 0,994, para os adsorventes CA, Z13X e Z5A, respectivamente.

A Figuras 21 a 23 mostram as isotermas de adsorção de Langmuir das frações C12 para os adsorventes CA, Z13X e Z5A, respectivamente.

Figura 21 - Isoterma de adsorção de Langmuir da fração C12 sobre carvão ativado.

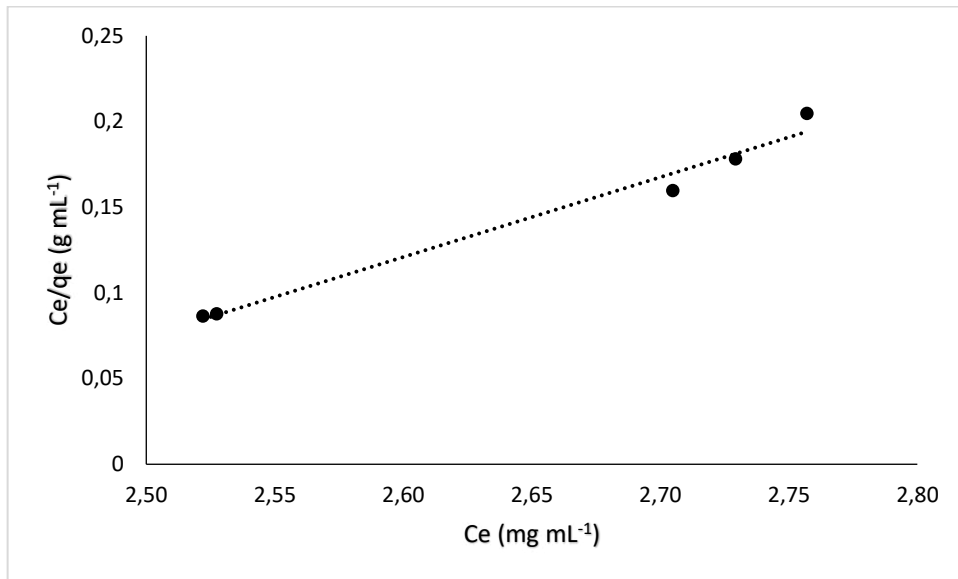


Figura 22 - Isoterma de adsorção de Langmuir da fração C12 sobre zeólita 13X.

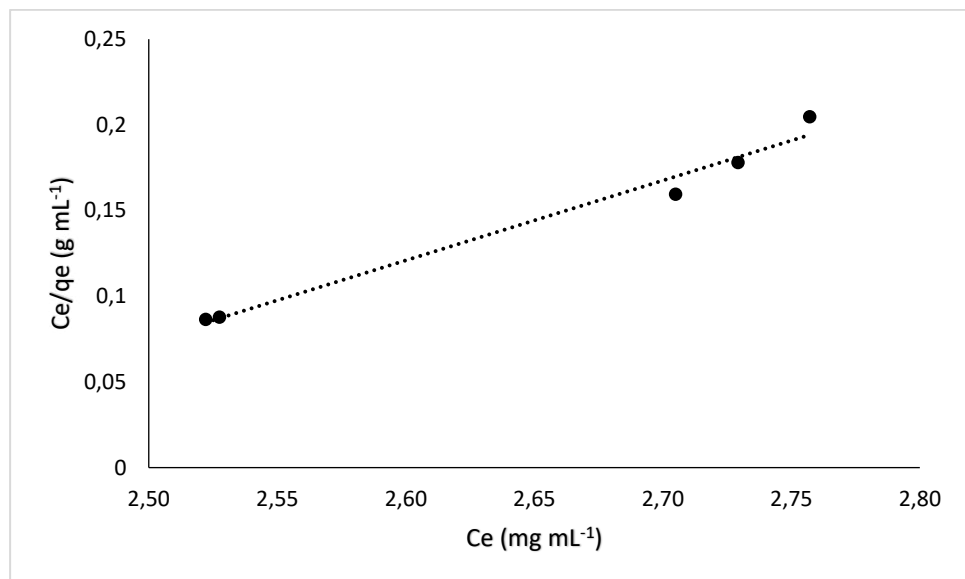
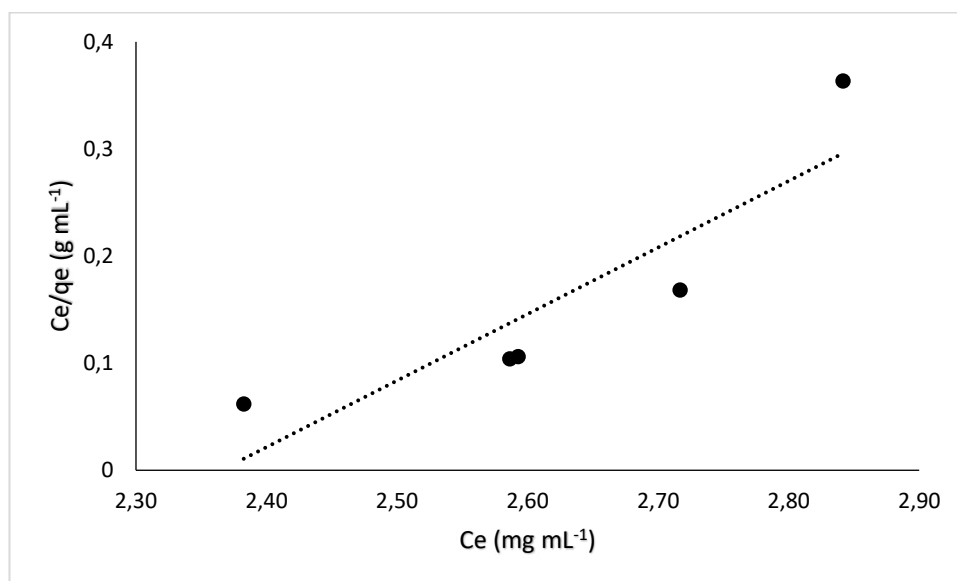


Figura 23 - Isoterma de adsorção de Langmuir da fração C12 sobre zeólita 5A.

As isotermas obtidas para as frações C12 apresentaram coeficientes de correlação, R^2 , de 0,995, 0,927 e 0,942, para os adsorventes CA, Z13X e Z5A, respectivamente.

Os parâmetros de Langmuir para adsorção de cadeias curtas sobre os adsorventes estudados estão listados na Tabela 8. Os resultados para as cadeias maiores ($> C12$) não apresentaram bom ajuste para a isoterma de Langmuir, indicando baixa ou nenhuma adsorção das cadeias C14 a C18. O ajuste dos dados experimentais e os coeficientes de correlação, R^2 , foram superiores a 80 % para cadeias $C < 12$ para todos os adsorventes estudados.

Tabela 8 - Parâmetros de Langmuir para adsorção de cadeias curtas de ésteres metílicos de ácidos graxos sobre os adsorventes estudados: carvão ativado preparado a partir da torta da amêndoa da macaúba (CA) e zeólitas 13X 5A.

Adsorvente	CA			Z13X			Z5A		
	C8	C10	C12	C8	C10	C12	C8	C10	C12
R^2	0,994	0,993	0,995	0,963	0,961	0,927	0,992	0,994	0,942
q_m (mg g ⁻¹)	11,83	5,612	2,340	3,391	2,475	1,027	7,758	4,281	1,097
k_a (mg mL ⁻¹)	0,053	0,089	2,321	0,176	0,156	2,494	0,096	0,115	0,220
R_L	0,978	0,969	0,127	0,929	0,948	0,119	0,960	0,961	0,606

A viabilidade do processo de adsorção pode ser avaliada em termos do parâmetro de equilíbrio adimensional R_L que pode ser estimado através da Equação 7 (ITODO et al., 2012).

$$R_L = \frac{1}{1 + k_a C_0} \quad (7)$$

onde k_a é derivado da isoterma de Langmuir.

Os valores do parâmetro R_L indicam o tipo de adsorção, conforme Tabela 9. O valor do parâmetro adimensional, R_L , para todas as amostras indicou adsorção favorável ($0 < R_L < 1$) em ambos os adsorventes testados.

Tabela 9 - Valores do parâmetro R_L e sua relação com o tipo de adsorção.

R_L	Tipo de adsorção
$R_L = 0$	Irreversível
$0 < R_L < 1$	Favorável
$R_L = 1$	Linear
$R_L > 1$	Desfavorável

A capacidade máxima de adsorção de ésteres metílicos de ácidos graxos do biodiesel foi maior para o carvão ativado, e esse fato pode ser explicado em termos de polaridade. Carvão ativado é classificado como um sólido hidrofóbico, enquanto que as zeólitas têm caráter hidrofílico. Devido à falta de polaridade da cadeia de carbono, os ésteres de ácidos graxos têm uma maior afinidade por esses adsorventes. Entretanto, reações e adsorção química podem afetar a natureza hidrofóbica na superfície e reduzir as propriedades hidrofóbicas do carvão ativado (WATSON, 1999). A capacidade de adsorção diminuiu com o aumento da cadeia de ésteres, uma vez que cadeias menores acessam com mais facilidade os poros do adsorvente, que neste caso atua como um filtro, excluindo moléculas maiores. Entre as zeólitas estudadas, a zeólita 5A mostrou melhores resultados que a zeólita 13X.

O modelo de Langmuir prevê a formação de uma monocamada de adsorvato na superfície do adsorvente. A quantidade de adsorbato necessária para formar a monocamada ($q_{máx}$) diminui à medida que o número de átomos de carbono na cadeia de FAME aumenta de C8 para C12. Essa variação ocorre porque o maior peso molecular e, conseqüentemente, menor mobilidade, dificultam o acesso das cadeias mais longas aos poros do adsorvente (BAYRAK, 2006). Entretanto, há de se considerar que a concentração inicial das frações não é a mesma, ou seja, a concentração inicial das frações $C_{12} > C_8 > C_{10}$, e este é um parâmetro que influencia o processo.

Embora a adsorção de compostos orgânicos em carvão ativado seja muito eficiente,

não são encontrados estudos publicados sobre o uso de carvão ativado como adsorvente para separar ácidos graxos ou ésteres de ácidos graxos. As curvas cinéticas e o efeito do tempo de contato para as cadeias C8, C10 e C12, respectivamente, para os três adsorventes estudados são mostrados nas Figuras 24 a 26. Em todos os casos, o processo de adsorção é mais rápido no início, quando os sítios estão mais disponíveis, e o processo aproxima-se do equilíbrio em torno de 440 minutos de contato entre adsorvente e adsorvato.

Figura 24 - Curvas cinéticas para as cadeias C8 sobre os adsorventes CA, Z13X e Z5A.

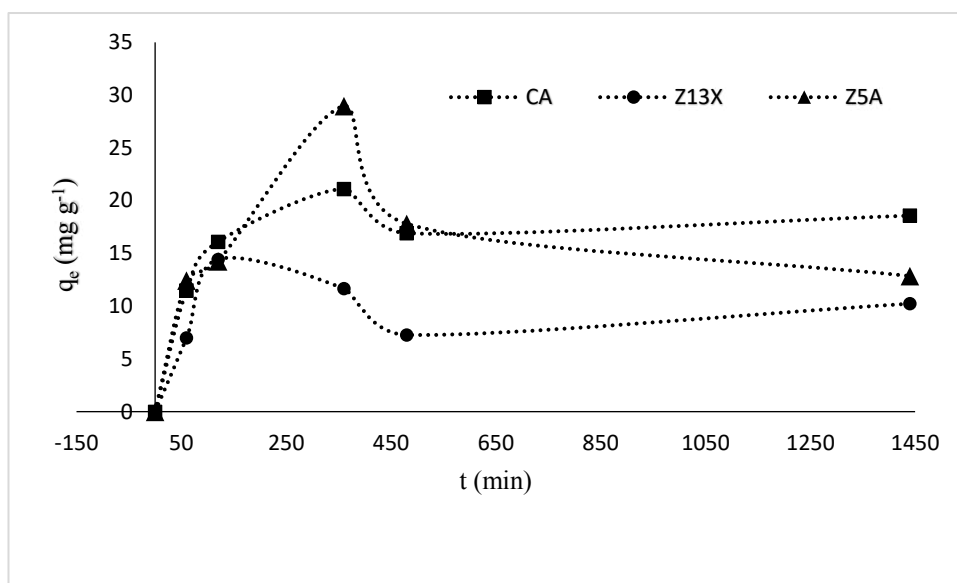


Figura 25 - Curvas cinéticas para as cadeias C10 sobre os adsorventes CA, Z13X e Z5A.

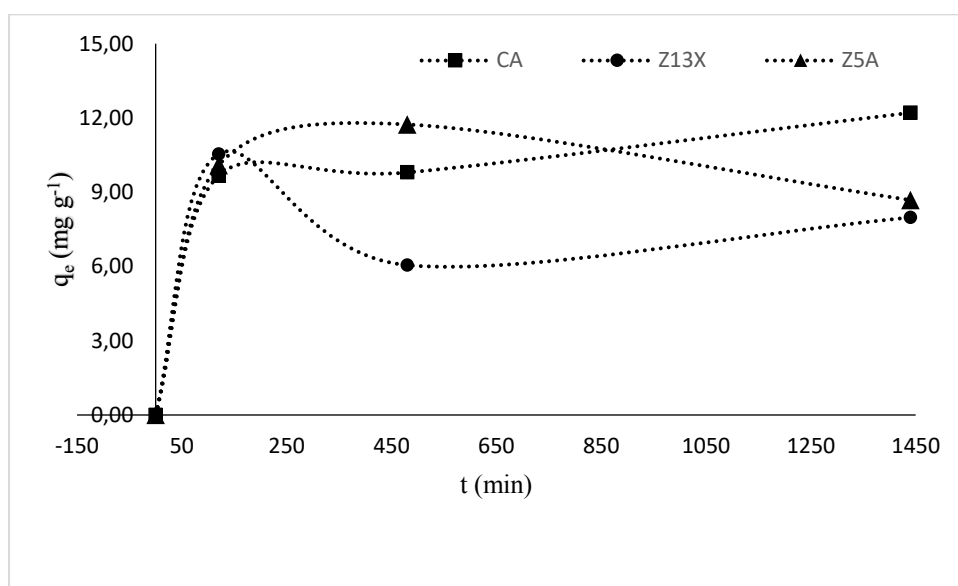
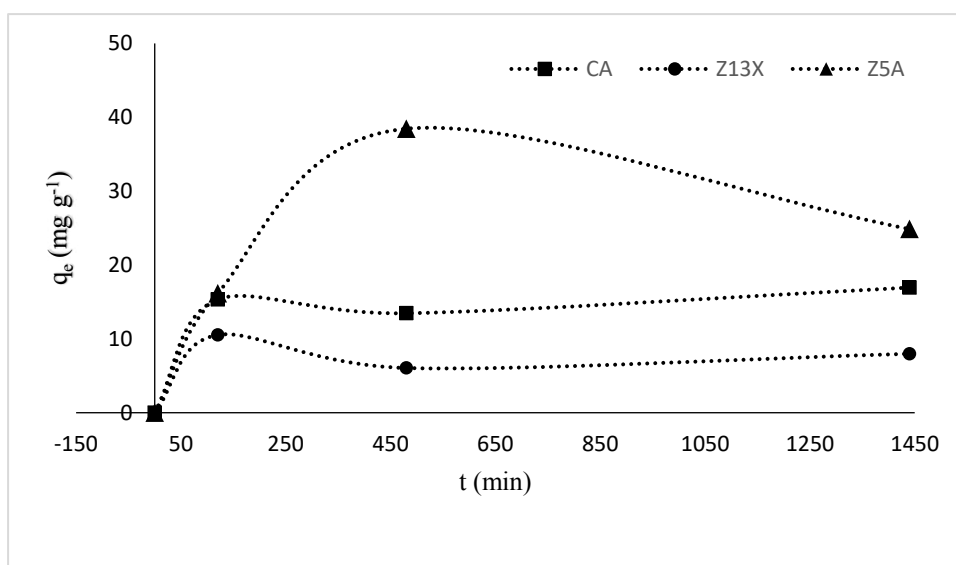


Figura 26 - Curvas cinéticas para as cadeias C12 sobre os adsorventes CA, Z13X e Z5A.

Para os estudos em fluxo contínuo, amostras foram coletadas em diferentes tempos nas colunas recheadas com os adsorventes carvão ativado obtido da torta da amêndoa da macaúba, zeólita 13X e zeólita 5A. As Tabelas 10, 11 e 12 mostram os dados dos testes de adsorção em coluna para os sistemas estudados.

Tabela 10 - Composição das amostras de biodiesel coletadas em diferentes tempos antes e depois de passar através do leito de carvão ativado da torta da amêndoa da macaúba (CA).

Tempo (min)	Concentração (mg mL ⁻¹)							
	C8:0	C10:0	C12:0	C14:0	C16:0	C18:0	C18:1	C18:2
0	0,43	0,35	2,96	0,79	0,66	0,30	2,04	0,28
10	0,24	0,23	2,34	0,14	0,84	0,47	2,80	0,54
20	0,17	0,18	2,34	0,98	0,76	0,41	2,64	0,34
30	0,22	0,24	2,49	0,76	0,64	0,34	2,22	0,29
40	0,19	0,20	2,35	0,74	0,72	0,41	2,64	0,35
50	0,18	0,19	2,26	0,79	0,67	0,41	2,67	0,34
60	0,20	0,20	2,02	0,63	0,62	0,77	2,65	0,93
80	0,17	0,17	1,80	0,55	0,60	0,37	2,55	0,32
90	0,17	0,16	1,94	0,68	0,67	0,37	2,49	0,31

Tabela 11 - Composição das amostras de biodiesel coletadas em diferentes tempos antes e depois de passar através do leito de zeólita 13X.

Tempo (min)	Concentração (mg mL ⁻¹)							
	C8:0	C10:0	C12:0	C14:0	C16:0	C18:0	C18:1	C18:2
0	0,61	0,45	4,05	1,10	0,88	0,35	2,83	0,41
10	0,54	0,41	3,77	1,04	0,84	0,31	2,68	0,43
20	0,55	0,43	3,93	1,07	0,84	0,33	2,74	0,41
30	0,52	0,42	3,77	1,03	0,82	0,31	2,58	0,39
40	0,54	0,43	3,92	1,08	0,86	0,33	2,75	0,42
50	0,53	0,42	3,85	1,06	0,84	0,32	2,65	0,40
60	0,55	0,41	3,97	1,09	0,87	0,33	2,77	0,39
80	0,47	0,39	3,59	0,99	0,79	0,30	2,52	0,37
90	0,47	0,39	3,71	0,99	0,80	0,30	2,59	0,37

Tabela 12 - Composição das amostras de biodiesel coletadas em diferentes tempos antes e depois de passar através do leito de zeólita 5A.

Tempo (min)	Concentração (mg mL ⁻¹)							
	C8:0	C10:0	C12:0	C14:0	C16:0	C18:0	C18:1	C18:2
0	0,43	0,36	2,96	0,79	0,66	0,30	2,04	0,27
10	0,13	0,14	1,88	0,65	0,58	0,29	2,15	0,18
20	0,21	0,19	2,09	0,68	0,63	0,28	2,30	0,26
30	0,20	0,19	2,10	0,67	0,59	0,21	1,90	0,22
40	0,22	0,22	2,29	0,70	0,65	0,29	2,30	0,26
50	0,15	0,16	2,23	0,71	0,61	0,26	2,05	0,24
60	0,17	0,15	1,88	0,61	0,56	0,28	1,98	0,22
80	0,17	0,18	1,70	0,84	0,68	0,27	2,17	0,25
90	0,15	0,15	2,15	0,68	0,61	0,26	2,19	0,21

Os experimentos em coluna de leito fixo são realizados para gerar os dados para obter as curvas de ruptura, dados importantes para o escalonamento do processo do ponto de vista industrial. O tempo de ruptura e a forma da curva de ruptura são características muito importantes para a determinação da resposta dinâmica da coluna de adsorção. O tempo de ruptura é definido como o tempo de adsorção quando a concentração de saída da coluna é de cerca de 1-5% da concentração de entrada (Figura 8) (SHAHALAM et al., 1996). As Figuras 27, 28 e 29 mostram as curvas C_e/C_0 em função do tempo para os sistemas biodiesel/CA, biodiesel/Z13X e biodiesel/Z5A, para adsorção de cadeias C8, C10 e C12.

Figura 27 – Curva de ruptura para adsorção de cadeias C8 sobre CA, Z13X e Z5A.

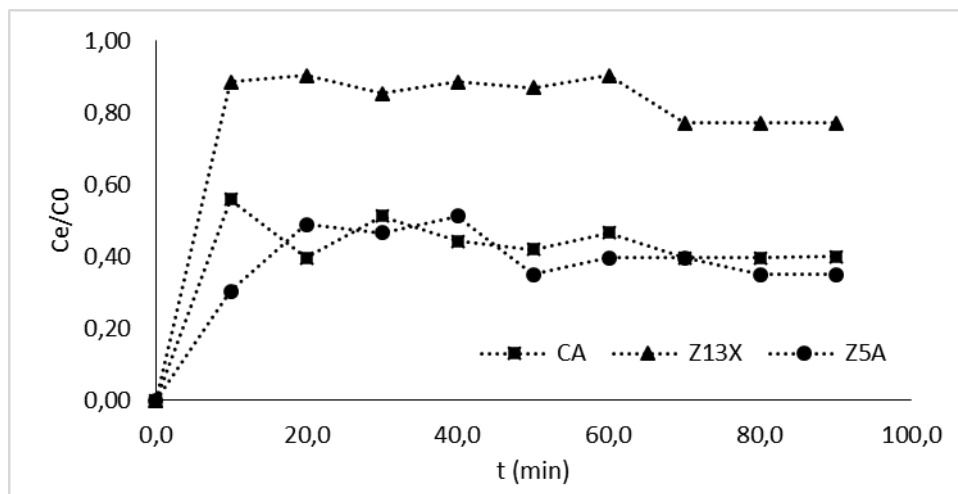


Figura 28 – Curva de ruptura para adsorção de cadeias C10 sobre CA, Z13X e Z5A.

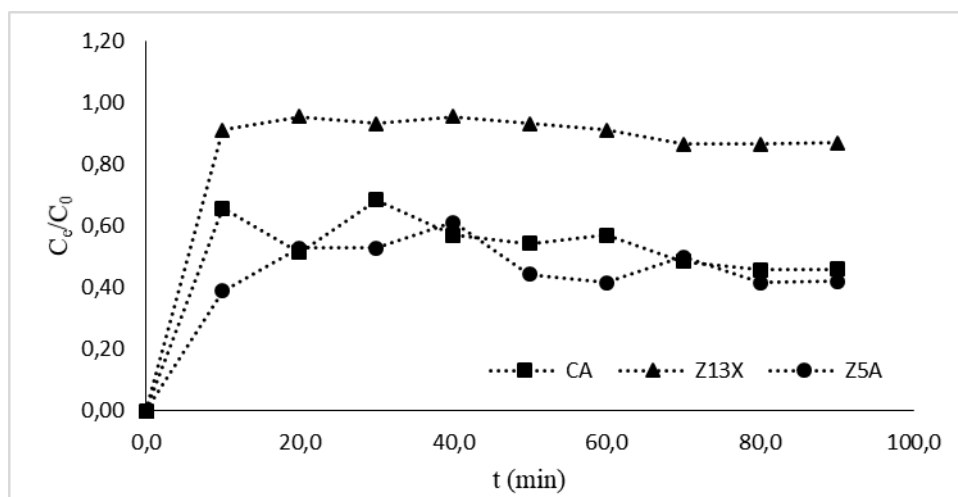
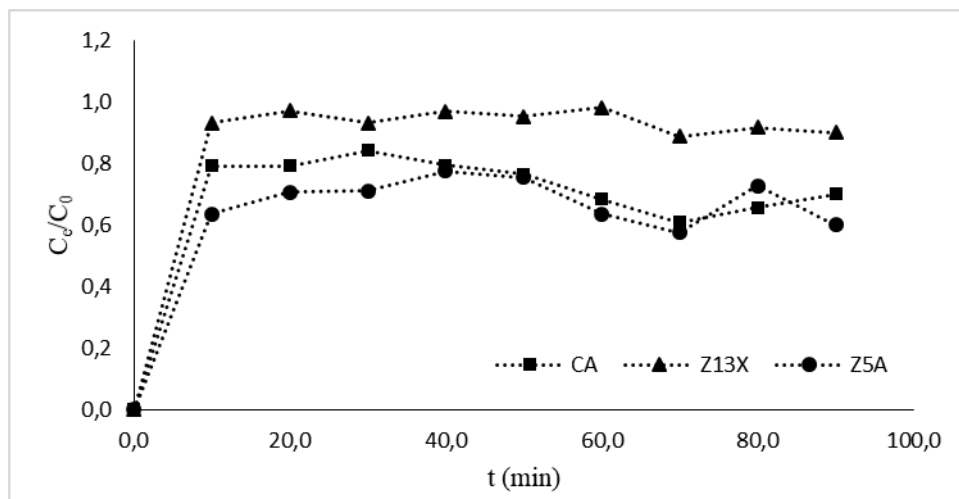


Figura 29 - Curva de ruptura para adsorção de cadeias C12 sobre CA, Z13X e Z5A.



A forma das curvas de ruptura obtidas neste estudo difere do modelo esperado. A

forma da curva de ruptura depende de vários parâmetros, incluindo a concentração de alimentação, a taxa de fluxo de alimentação (vazão de alimentação), o tamanho, a forma e o tipo de adsorvente e a temperatura ou pressão do sistema (GARLICK, 1968). Assim, a curva mostrada na Figura 8 pode tornar-se menos pronunciada à medida que as taxas de transferência de massa diminuem (GARLICK, 1968), ou seja, o modelo da curva é influenciado pelo processo de transporte individual na coluna.

Não foi possível determinar o tempo de ruptura nas curvas obtidas neste estudo. O tempo de exaustão do leito foi curto em todos os sistemas estudados, e em 90 minutos de operação o leito se mostrou saturado, não sendo possível atingir 5 % da concentração inicial. Observa-se o mesmo perfil em todos os casos analisados, com tempo de saturação em torno de 10 minutos.

A quantidade total adsorvida, q_{total} (mg), na coluna para uma dada concentração de alimentação e taxa de fluxo é calculada como mostrado no Equação 8:

$$q_{total} = \frac{Q}{1000} \int_{t_0}^t C_{ad} dt \quad (8)$$

onde, Q é a taxa volumétrica de alimentação (mL/min), C_{ad} é concentração adsorvida (mg/L) e t é o tempo total de fluxo (min). A capacidade máxima de adsorção da coluna, q_{eq} (mg/g), é dada pela Equação 9:

$$q_{eq} = \frac{q_{total}}{W} \quad (9)$$

onde, W é a massa de adsorvente (g).

A Tabela 13 os dados de quantidade adsorvida e capacidade máxima de adsorção da coluna para cada caso estudado.

Tabela 13 – Quantidade adsorvida e capacidade máxima de adsorção das frações leves de biodiesel sobre CA, Z13X e Z5A em coluna.

	CA		Z13X		Z5A	
frações	q_{total} (mg)	q_{eq} (mg/g)	q_{total} (mg)	q_{eq} (mg/g)	q_{total} (mg)	q_{eq} (mg/g)
C8	0,234	0,039	0,126	0,018	0,252	0,032
C10	0,171	0,029	0,054	0,008	0,189	0,024
C12	0,918	0,153	0,306	0,044	0,729	0,091

Os dados da Tabela 13 mostram que o carvão ativado e a zeólita 5A apresentam maior capacidade de adsorção para as frações leves de biodiesel, como também observado nos ensaios em batelada.

O processo de adsorção das frações leves ocorreu, mas os efeitos difusionais não permitiram, nas condições do estudo, avaliar o perfil da curva de ruptura, ou seja, o processo depende de características difusionais do fluido e do adsorvente. Entretanto, foi possível constatar que o processo de adsorção sobre os adsorventes estudados para separar as frações leves do biodiesel é eficiente.

6. CONCLUSÕES

A separação em coluna com leito fixo adsorvente permite obter as frações leves do biodiesel, para uso como tal ou como potenciais componentes de mistura com o querosene mineral (na denominação da ANP, QAV-1 ou, na internacional, Jet-A1), no esforço que se faz de busca de fontes alternativas à energia fóssil, para diminuir os impactos ambientais da combustão em motores de aeronaves, na escala global.

Os principais resultados do presente trabalho permitem concluir:

- (i) O índice de acidez do óleo da amêndoa da macaúba é suficientemente baixo para permitir rendimento químico adequado em ésteres via reação de transesterificação dos triacilgliceróis, sob catálise básica homogênea.
- (ii) Por ser rico em ácido láurico (C12:0; em média, 30 % da massa do óleo), de cadeia molecular relativamente curta, o que, de início, foi um dos motivos da escolha do o óleo da amêndoa da macaúba.
- (iii) Os resultados obtidos dos testes de caracterização do biodiesel revelam que os valores para os índices de acidez, a viscosidade cinemática e a massa específica estão dentro dos limites estabelecidos pela recomendação da Resolução ANP N°45 de 25/08/2014.
- (iv) A adsorção é uma operação unitária que, pelos presentes resultados em escala de bancada, é eficiente, embora ainda reste a avaliação quantitativa comparativa, em relação à destilação, para a separação, na escala industrial, de ésteres metílicos de ácidos graxos com base no tamanho molecular; a adsorção implica custo atrativamente mais baixo de instalações e balanço energético mais favorável.
- (v) A capacidade máxima de adsorção foi observada para frações C8 sobre carvão ativado: a adsorção é influenciada por vários fatores como a natureza do adsorvente e do adsorvato e as condições de adsorção (pH, temperatura, agitação, tempo de contato). Foi analisado o perfil da concentração das frações leves em coluna de recheio com os mesmos adsorventes, mostrando que o processo é favorável, mas requer mais estudos acerca dos efeitos das condições da coluna (altura de leito, diâmetro da coluna, vazão de alimentação).
- (vi) A capacidade de adsorção do material adsorvente é determinada por fatores como área superficial do material adsorvente, tamanho e distribuição de poros, teor de cinzas, densidade e natureza dos grupos funcionais presentes na superfície.
- (vii) Finalmente, frações de ésteres leves derivados do óleo da amêndoa da macaúba podem ser seletivamente obtidas por adsorção e abrem perspectivas reais para a produção de biodiesel com menor peso molecular; a fração do biodiesel remanescente da adsorção seletiva, mais

pesado, poderia ser direcionado ao uso em motores Diesel convencionais.

Futuras transformações químicas, a iniciar por desoxigenação, descarbonilação e descarboxilação, com as frações precursoras mais leves dos ésteres (retirada a fração de glicerina do triacilgliceróis do óleo vegetal) são promissoras para a produção do bioquerosene parafínico-naftênico, para uso diretamente ou, também, em mistura com o querosene mineral convencional, como combustível para motores de aeronaves.

Por outro lado, a mistura direta dos ésteres leves com o querosene mineral ainda requer alguma atenção e plena regulamentação pelos órgãos oficiais reguladores, como, no Brasil, a Agência Nacional do Petróleo e Biocombustíveis, a ANP.

Os presentes resultados recomendam, ainda, etapas futuras a se alcançar maior rendimento das frações leves por adsorção:

- (i) otimizar o processo de adsorção com o carvão ativado;
- (ii) testar outros materiais adsorventes, como leito da coluna;
- (iii) variar parâmetros em experimentos de coluna de leito fixo (a concentração de alimentação, a taxa de fluxo de alimentação e o tamanho de partícula das zeólitas) e avaliar sua influência nas curvas de ruptura;
- (iv) avaliar a taxa de dessorção das frações adsorvidas e
- (v) realizar testes com misturas das frações leves com querosene de aviação convencional em diferentes proporções.

7. REFERÊNCIAS

- AGÊNCIA NACIONAL DE AVIAÇÃO CIVIL - ANAC. **Anuário do Transporte Aéreo**, 2016. Disponível em: http://www.anac.gov.br/assuntos/dados-e-estatisticas/mercado-do-transporte-aereo/arquivos/anuario_do_transporte_aereo_2016-1.pdf. Acesso em: 14 jul. 2017.
- AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS – ANP **Resolução ANP N° 05**, de 03/02/2009. Disponível em: < <http://legislacao.anp.gov.br/?path=legislacao-anp/resol-anp/2009/fevereiro&item=ranp-5--2009&export=pdf>>. Acesso em: 24 ago. 2016.
- AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS - ANP, **Resolução ANP N° 20**, de 24/06/2013. Disponível em: < <http://legislacao.anp.gov.br/?path=legislacao-anp/resol-anp/2014/agosto&item=ranp-45-2014>>. Acesso em: 24 ago. 2016.
- AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS - ANP, **Resolução ANP N° 45**, de 25/08/2014. Disponível em: < <http://legislacao.anp.gov.br/?path=legislacao-anp/resol-anp/2014/agosto&item=ranp-45-2014>>. Acesso em: 24 ago. 2016.
- AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS ANP, **Resolução ANP N° 63**, de 05/12/2014. Disponível em: <<http://legislacao.anp.gov.br/?path=legislacao-anp/resol-anp/2014/dezembro&item=ranp-63--2014>>. Acesso em: 13 ago.2016.
- ALVES, C. C. O. et al. Comparative evaluation of activated carbons prepared by thermochemical activation of lignocellulosic residues in fixed bed column studies. **International Journal of Engineering and Technology**, v. 7, n. 6, p. 465 – 469, 2015.
- AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY. **Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists' Society**. 4th ed. Champaign, USA, AOCS. 1990 *apud* ZENEBON, O., PASCUET, N. S., TIGLEA, P. (Coord.). **Métodos físico químicos para análise de alimentos**. São Paulo: IAL, 2008. 1000 p.
- ASHRAFUL, A. M. et al. Production and comparison of fuel properties, engine performance, and emission characteristics of biodiesel from various non-edible vegetable oils: A review. **Energy Conversion and Management**, v. 80, p. 202-228, 2014.
- AYETOR, G. K.; SUNNU, A.; PARBEY, J, Effect of biodiesel production parameters on viscosity and yield of methyl esters: *Jatropha curcas*, *Elaeis guineensis* and *Cocos mucifera*. **Alexandria Engineering Journal**, v. 54, p. 1285–1290, 2015.
- BANSAL, R.C., GOYAL, M. **Activated carbon adsorption**. CRC Press. p.520, 2005.
- BAROUTIAN, S. et al. Blended aviation biofuel from esterified *Jatropha curcas* and waste vegetable oils, **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 44, p. 911-916, 2013.
- BAYRAK, Y. Application of Langmuir isotherm to saturated fatty acid adsorption.

Microporous and Mesoporous Materials, v. 87, p. 203–206, 2006.

BLAKEY, S.; RYE, L.; WILSON, C. W. Aviation gas turbine alternative fuels: a review. **Proceedings of the Combustion Institute**, v. 33, p. 2863–2885, 2011.

BREZONIK, P. L.; ARNOLD, W. A. **Water chemistry: an introduction to the chemistry of natural and engineered aquatic systems**, Oxford, Oxford University Press, 2011.

CAVALCANTE, A. K., SOUSA, L. B. E HAMAWAKI, O. T. Determinação e avaliação do teor de óleo em sementes de soja pelos métodos de ressonância magnética nuclear e soxhlet. **Bioscience Journal**, v. 27, p. 8-15, 2011.

CEJKA, J. et al. **Introduction to zeolite molecular sieves**. Elsevier, 3rd edition, p. 1094, 2007.

CÉSAR, A. S. et al. The prospects of using *Acrocomia aculeata* (macaúba) a non-edible biodiesel feedstock in Brazil. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 49, 1213–1220, 2015.

CHERN, J. -M.; CHIEN, Y. -W. Adsorption of nitrophenol onto activated carbon: isotherms and breakthrough curves. **Water Research**, v. 36, p. 647–655, 2002.

CHIARAMONTI, D. et al. Sustainable bio kerosene: Process routes and industrial demonstration activities in aviation biofuels. **Applied Energy**, 136, p.767-774, 2014.

CLARK, H. M. et al. Evaluation of the performance of agricultural residue-based activated carbon aiming at removal of phenylalanine from aqueous solutions. **LWT-Food Science and Technology**, 49, p.155-161, 2012.

CLEARY, M. T. et al. **Process for separating esters of fatty acids and rosin acids**. US Pat.4329280, 11/05/1982.

CLEARY, M. T. et al. **Adsorbent for separating fatty acids from rosin acids**. US Pat. 4560675, 21/12/1985.

CLEARY, M. T., KULPRATHIPANJA, S., NEUZIL, W. **Process for separating fatty acids**. US Pat. 4524030, 18/06/1985, 1985a

CLEARY, M. T., KULPRATHIPANJA, S., NEUZIL, W. **Process for separating oleic acid from linoleic acid**. US Pat. 4529551, 16/07/1985, 1985b.

CLEARY, M. T., KULPRATHIPANJA, S., NEUZIL, W. **Process for separating fatty acids**. US Pat.4524029, 22/09/1985, 1985c.

COIMBRA, M. C.; JORGE, N. Fatty acids and bioactive compounds of the pulps and kernels of Brazilian palm species, guariroba (*Syagrus oleraceus*), jervá (*Syagrus romanzoffiana*) and macaúba (*Acrocomia aculeata*). **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v.92, p.679-684, 2012.

CORTEZ, L. A. B. **Roadmap for Sustainable Aviation Biofuels for Brazil: A Flightpath**

to **Aviation Biofuels in Brazil**. Ed. Blucher, 272 p., 2014.

DUFF, D. G.; ROSS, M. C.; VAUGHAN, H. Adsorption from solution: An experiment to illustrate the Langmuir adsorption isotherm. **Journal Chemical Education**, 65: 815–816, 1988.

FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F. R.; **Catálise Heterogênea**, Fundação Calouste Gulbenkian: Lisboa, 1987.

FILIMONAU, V.; HÖGSTÖM, M., The attitudes of the UK tourists to the use of biofuels in civil aviation: an exploratory study. **Journal of Air Transport Management**. 63, 84-94, 2017.

FU, F.; WANG, Q. Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. **Journal of Environmental Management**, 92, p. 407-418, 2011.

GARLICK, R. N. **Dynamic Adsorption of a Multicomponent System**. Worcester Polytechnic Institute., 1968.

GAUTO, M. A. et al. **Petróleo e Gás: Princípios de Exploração, Produção e Refino**. Editora: Bookman, 246 p., 2016.

GRACE, L. **CO-sunny technology CO, Limited** 2008. Activated Carbon. Disponível em: http://www.chem-hort.com/main/en_product_info.asp?id=641. Acesso em: 28 set. 2018.

GÜLÜM, M.; BILGIN, A. Density, flash point and heating value variations of corn oil biodiesel-diesel fuel blends. **Fuel Processing Technology**, 134:456-464, 2015.

GUPTA, S.; BABU, B. V. Modeling and Simulation of Fixed-Bed Adsorption Column: Effect of Velocity Variation. **Journal on Engineering & Technology**, 1, 60-66, 2005.

GUTIERREZ-GUERRA, R.; SEGOVIA-HERNÁNDEZ, J. G.; HERNÁNDEZ, S. Reducing energy consumption and CO₂ emissions in extractive distillation. **Chemical Engineering Research and Design**, v.87, n. 2, p.145-1522, 2009.

HARTER, L. V. L.; SANTOS, D. Q.; FABRIS, J. D. Destilação atmosférica do biodiesel derivado do óleo de macaúba ou do palmiste para obtenção da fração de ésteres leves para uso como combustível de aviação. **Química Nova**, 2018 (no prelo).

HIANE, P. A. et al. Chemical and nutritional evaluation of kernels of bocaiuva, *Acrocomia aculeata* (Jacq.) Lodd. **Food Science and Technology**, v. 26, n. 3, p. 683-689, 2006.

HOEKMAN, S. K. et al. Review of biodiesel composition, properties, and specifications. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 16 (1), p. 143-169, 2012.

IAKOVLEVA, E.; SILLANPÄÄ, M. The Use of low cost adsorbents for wastewater purification in mining industries. **Environmental Science and Pollution Research**. v. 20, 11, 7878-7899, 2013.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz**. v. 1: Métodos

químicos e físicos para análise de alimentos. 3. ed. São Paulo: IMESP, p. 245-246, 1985 *apud* ZENEBON, O., PASCUET, N. S., TIGLEA, P. (Coord.). **Métodos físico químicos para análise de alimentos**. São Paulo: IAL, 2008. 1000 p.

INTERNATIONAL AIR TRANSPORT ASSOCIATION - IATA. **Reducing aviation's emissions - IATA Calls for a global sectoral approach**. Suíça, 2009a. Disponível em: <<https://www.iata.org/pressroom/pr/Pages/2009-05-24-01.aspx>>. Acesso em: 22 fev. 2015.

INTERNATIONAL AIR TRANSPORT ASSOCIATION - IATA. **Ministerial conference on global environment and energy in transport**, Itália, 2009b. Disponível em: <<https://www.iata.org/pressroom/speeches/Pages/2010-11-08-01.aspx>>. Acesso em: 11 fev. 2015.

INTERNATIONAL AIR TRANSPORT ASSOCIATION - IATA. **Remarks of Tony Tyler at the Greener Skies Conference**, China, 2011. Disponível em: <<https://www.iata.org/pressroom/speeches/Pages/2011-09-27-01.aspx>>. Acesso em: 11 fev. 2015.

INTERNATIONAL AIR TRANSPORT ASSOCIATION - IATA. **10 years of flying on Sustainable aviation fuels**. Suíça, 2018. Disponível em: <<https://www.iata.org/pressroom/Pages/SAF-10-years.aspx>>. Acesso em: 18 jan.2019.

INTERNATIONAL CIVIL AVIATION ORGANIZATION - ICAO. **Why introduce alternative fuels in aviation?**. 2014. Disponível em: <<http://www.icao.int/environmental-protection/Pages/AlternativeFuels-QuestionsAnswers.aspx>>. Acesso em: 11 fev. 2015.

ITODO, A. U. et al. Performance assessment of received and formulated carbon animalis: a comparative adsorption isotherm test. **Journal of Environmental Protection**, v. 3, p. 288–295, 2012.

JACOBS, P. A. et al. **Introduction to Zeolite Science and Practice**, Elsevier, 1078 p. 2001.

JOSLYN, M. **Methods in Food Analysis: Applied to Plant Products**. Elsevier, 534 p.,2012.

KINAST, J. Production of biodiesels from multiple feedstocks and properties of biodiesels and biodiesel/diesel blends. NREL Final Report, **National Renewable Energy Laboratory**, USA: Colorado, 2003.

KNOTHE, G.; STEIDLEY, K. S. Kinematic viscosity of biodiesel fuel component and related compounds: influence of compound structure and comparison to petrodiesel fuel components, **Fuel**, p.1059–1065, 2005.

KULPRATHIPANJA, S. **Zeolites in Industrial Separation and Catalysis**, John Wiley & Sons, 2010.

LA ROVERE, E. L.; PEREIRA, A. S.; SIMÕES, A. F. Biofuels and sustainable energy development in Brazil. **World Development**, v. 39, n. 6, p. 1026-1036, 2011.

LESCANO, C. H. et al. Nutrients contente, characterization and oil extraction from *Acrocomia aculeata* (Jacq.) Lodd. Fruits. **Africa Journal of Science Food**, v. 9, n. 3, p. 113-119, 2015.

LLAMAS, A. et al. Biokerosene from coconut and palm kernel oils: Production and

properties of their blends with fossil kerosene. **Fuel**, v. 102, p. 483–490, 2012 a.

LLAMAS, A. et al. Biokerosene from babassu and camlina oils: Production and properties of their blends with fossil kerosene. **Energy Fuels**, v. 26, p. 5968-5976, 2012 b.

LOGAN, T. J.; Underwood, D. C. **Process for separating esters of fatty acids**. US Pat.4.210.594, 28/03/1979.

LONG, X.; JI, X. A review of the ecological and socioeconomic effects of biofuel and energy policy recommendations. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. v. 61, p. 41-52. 2016.

LORENZI, H. et al. **Flora Brasileira: *Arecaceae* (palmeira)**. Nova Odessa, São Paulo. Instituto Plantarium. 99 p., 2010.

LUTHRIA, D. L. **Process for making an enriched mixture of polyunsaturated fatty acid esters** Pat. US 6395778 B1, 28/05/2002.

MCKAY, G. **Use of adsorbents for the removal of pollutants from wastewaters**. CRC Press, Inc. Hong Kong, 1996.

MATSIMBE, S. F. S. **Utilização de características ópticas para estimar o teor e o volume do mesocarpo nos frutos da macaúba**. 56 f. 2012. Dissertação (Mestrado em Fitotecnia) Universidade Federal de Viçosa, 2012.

MOTA, C. S. et al, **Exploração sustentável da macaúba para produção de biodiesel: colheita, pós-colheita e qualidade dos frutos**. Informe Agropecuário. EPAMIG: Belo Horizonte, v. 32, n. 265, p. 41, 2011.

MOURA, E. F.; VENTRELLA, M.C.; MOTOIKE, S.Y. Anatomy, histochemistry and ultrastructure of seed and somatic embryo of *Acrocomia aculeata* (Arecaceae). **Scientia Agricola**, v. 67, n. 4, p. 399-407, 2010.

MUSTAFFA, A. A. **Potential of bio-products adsorption by immobilized metal ion affinity mesoporous adsorbents**. In: MANAN, Z. A.; NASEF, M. M.; MOHD, S. H. Advances in separation process. Penerbit Universiti Teknologi Malaysia, 2007. p. 125-136, cap. 6.

NASCIMENTO, R. F. et al. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza: Imprensa Universitária, 256 p. 2014.

NEULING, U.; KALTSCHMITT, M. Conversion routes for production of biokerosene—status and assessment. **Biomass Conversion Biorefinery**, v.5, p. 367–385, 2015.

NEULING, U.; KALTSCHMITT, M. Techno-economic and environmental analysis of aviation biofuels. **Fuel Processing Technology**, v. 171, p. 64–69, 2018.

NEUZIL, R. W. et al. **Process for separating esters of fatty acid by selective adsorption**. US Pat. 4049688 A, 20/set/1977.

NUNES, A. A.; FRANCA, A. S.; OLIVEIRA, L.S. Activated carbons from waste biomass:

An alternative use for biodiesel production solid residues. **Bioresource Technology**, v. 100, p. 1786-1792, 2009.

OLIVEIRA, L. S.; FRANCA, A.S. **Low-cost adsorbents from agri-food wastes**. In: Food Science and Technology: New Research. Nova Science Publishers, Inc., 2008.

OLIVEIRA, V. F. et al. Short-chain esters enriched biofuel obtained from vegetable oil using molecular distillation. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 96, p. 1071-1078, 2018.

PARENTE, E. J. S. **Processo de produção de combustíveis a partir de frutos ou sementes oleaginosas**. BR Pat. PI 8007957, Brasil: 1980.

PARENTE, E. J. S. **Biodiesel: uma aventura tecnológica num país engraçado**. Fortaleza, TECBIO, 1-66, 2003.

PARENTE, E. J.S. **Lipofuels: biodiesel and biokerosene**. 2009. 25 slides originais. Disponível em:< www.inmetro.gov.br/metcientifica/palestrasBio/Lipofuels.ppt>. Acesso em: 6 jan. 2019.

PARENTE, S. Entrevista: Expedito Parente. **Biocombustíveis no Brasil – realidades e perspectivas**. Ministério das Relações Exteriores, Brasília, 2009.

PARK, I.; KNAEBEL, K. S. Adsorption breakthrough behavior: unusual effects and possible causes. **American Institute of Chemical Engineers Journal**, v. 38, n.5, p.660 – 670, 1992.

PATTON, R. L.; MC CULLOCH, B.; NICKL, P. K. **Chromatographic separation of fatty acids using ultrahydrophobic silicalite**. US Pat. 006013186A, 11/jan/2000.

PAYAN, A. P. et al. **Meeting emissions reduction targets: a probabilistic lifecycle assessment of the production of alternative jet fuels**. In: AIAA/3AF Aircraft Noise and Emissions Reduction Symposium, American Institute of Aeronautics and Astronautics, Atlanta, GA, 2014. p.17. Disponível em:< <https://arc.aiaa.org/doi/abs/10.2514/6.2014-3166>>. Acesso em: 28 mar. 2015.

PINTO, F. et al. Hydrogenation of rapeseed oil for production of liquid bio-chemicals. **Applied Energy**, v. 102, p. 272-282, 2013.

RANUCCI, C. O. et al. Potential alternative aviation fuel from jatropha (*Jatropha curcas L.*), babassu (*Orbignya phalerata*) and palm kernel (*Elaeis guineensis*) as blends with Jet-A1 kerosene. **Journal of Cleaner Production**, v. 185, p.860-869, 2018.

RAO, G. L. N. et al. Relationships among the physical properties of biodiesel and engine fuel system design requirement. **International Journal of Energy and Environment**, v. 1, n. 5, p. 919-926, 2010.

REIS, S. B.; MERCADANTE-SIMÕES, M. O.; RIBEIRO, L. M. Pericarp development in the macaw palm *Acrocomia aculeata* (Arecaceae). **Rodriguésia**, v. 63, n. 3, p. 541-549, 2012.

REPO, E. **EDTA- and DTPA- Functionalized Silica Gel and Chitosan Adsorbents for the**

Removal of Heavy Metals From Aqueous Solutions. 2011. 190 f. Tese (Doutorado em Ciência) Lappeenranta University of Technology. 2011.

SHAHALAM, A. B. et al. Competitive adsorption phenomena of petrochemicals – benzene, toluene, and xylene in hexane in fixed-beds of sands. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 95, p. 221-235, 1997.

SHARMA, Y. C.; SINGH, B.; Upadhyay, S. N.; **Fuel**, v. 87, p. 2355, 2008.

THANH, L. T. et al. A two-step continuous ultrasound assisted production of biodiesel fuel from waste cooking oils: A practical and economical approach to produce high quality biodiesel fuel. **Bioresource Technology**, v. 101, p. 5394–5401, 2010.

THANH, L. T. et al. Catalytic technologies for biodiesel fuel production and utilization of glycerol: a review. **Catalysts**, v. 2, p. 191-222, 2012.

TRADING ECONOMICS, **WTI Crude Oil Prices**. Disponível em: <<https://tradingeconomics.com/commodity/crude-oil>>. Acesso em: 7 jan.2019.

ÜSTÜN, G. Separation of fatty acid methyl esters from tall oil by selective adsorption. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 73, n. 2, p. 203–210, 1996.

VERMA, P.; SHARMA, M. P. Performance and emission characteristics of biodiesel fuelled diesel. **Engines International Journal of Renewable Energy Research**, v. 5, n. 1, 2015.

VYAS, A. P.; VERMA, J. L.; SUBRAHMANYAM, N. A review on FAME production processes. **Fuel**, v. 89, n. 1, p. 1-9, 2010.

WANASUNDARA, U. N.; WANASUNDARA, P. K. J. P. D.; SHAHIDI, F. Novel separation techniques for isolation and purification of fatty acids and oil by-products. **Bailey's Industrial Oil and Fatty Products**, v. 3, n.18, 2005.

WATSON, J. S. **Separation methods for waste and environmental application**. Marcel Denke Inc., New York, 30-31, 1999.

ZENEBON, O., PASCUET, N. S., TIGLEA, P. (Coord.). **Métodos físico químicos para análise de alimentos**. São Paulo: IAL, 2008. 1000 p.

APÊNDICE A – CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO ÓLEO DE MACAÚBA E DO BIODIESEL

DETERMINAÇÃO DO ÍNDICE DE ACIDEZ

O índice de acidez foi determinado segundo método potenciométrico descrito pelo Instituto Adolf Lutz (*apud* ZENEON et al., 2008). O método consiste na titulação de 2 g da amostra em 25 mL de solução de éter-álcool (2:1) neutra e 2 gotas de indicador fenolftaleína com solução de hidróxido de sódio 0,1 mol L⁻¹ ou 0,01 mol L⁻¹ até o aparecimento da coloração rósea, a qual deverá persistir por 30 segundos. O procedimento foi realizado em triplicada e o volume de hidróxido gasto na titulação foi utilizado para o cálculo do índice de acidez pela Equação 10.

$$IA = \frac{V \cdot f_c \cdot 5,61}{M} \quad (10)$$

onde:

IA = índice de acidez, em miligramas KOH por grama de amostra

V = volume de solução KOH ou NaOH gasto na titulação da amostra, em mililitros

f_c = fator de correção da solução da base

5,61 = equivalente-grama do KOH

M = massa de amostra de óleo analisado, em gramas.

DETERMINAÇÃO DO ÍNDICE DE REFRAÇÃO

O índice de refração foi medido em um refratômetro de ABBE calibrado previamente, conforme instruções do fabricante. Deve-se fazer circular uma corrente de água a 40°C pelo aparelho, esperar a temperatura estabilizar e ajuste a 40°C para óleos e a 60°C para amostras com ponto de fusão mais alto. A temperatura do refratômetro deve ser controlada a ± 0,1°C e, para isto, é preferível usar banho de água controlado termostaticamente e com circulação de água (ZENEON et al., 2008). O índice de refração (η) de óleos e gorduras é dado pela razão entre a velocidade da luz no ar (c) e no material analisado (v) (Equação 11),

$$\eta = \frac{c}{v} \quad (11)$$

DETERMINAÇÃO DA DENSIDADE

A densidade relativa foi determinada de acordo com o método da AOCS (apud ZENEBON et al., 2008). Um picnômetro de 25 mL foi preenchido com a amostra cuidadosamente pelas paredes para prevenir a formação de bolhas de ar. O picnômetro com a amostra foi colocado em banho-maria na temperatura de $(25 \pm 0,1) ^\circ\text{C}$ e, depois de atingida esta temperatura, o sistema foi mantido no banho-maria por 30 minutos. Depois, o picnômetro com a amostra foi retirado do banho, secado e pesado para o cálculo da densidade, conforme Equação 12 (GÜLÜM; BILGIN, 2015).

$$\rho = \frac{m_{\text{total}} - m_{\text{picnômetro}}}{m_{\text{água}}} \rho_{\text{água}} \quad (12)$$

onde ρ é a densidade do óleo ou do biodiesel a temperatura ambiente; m_{total} é massa do picnômetro contendo a amostra; $m_{\text{picnômetro}}$ é a massa do picnômetro vazio; $m_{\text{água}}$ é a massa de água contida no picnômetro e $\rho_{\text{água}}$ é a densidade da água destilada a $25 ^\circ\text{C}$. O procedimento foi realizado em triplicata.

DETERMINAÇÃO DA VISCOSIDADE CINEMÁTICA

A viscosidade cinemática foi determinada a partir dos dados de viscosidade dinâmica obtidos em um viscosímetro Brookfield DV III – Ultra Rheometer, a $40 ^\circ\text{C}$. As amostras, óleo e biodiesel, separadamente, foram colocadas em banho maria até atingirem a temperatura de 40°C . O *spindle* e o termopar do aparelho foram imersos na amostra aquecida, ajustou-se a rotação e ligou-se o motor do equipamento. A medida da viscosidade dinâmica (em cP) foi, então, lida diretamente no display do viscosímetro e convertida em viscosidade cinemática pela Equação 13.

$$v = \frac{\mu}{\rho} \quad (13)$$

onde,

v = viscosidade cinemática, em $\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$

μ = viscosidade dinâmica, em $\text{g} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

ρ = massa específica, em $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$

ANEXO A - TABELA DE ESPECIFICAÇÕES DO BIODIESEL CONFORME RESOLUÇÃO ANP Nº 45 DE 25/08/2014

Característica	Unidade	Limite	Método		
			ABNT NBR	ASTM D	EN/ISO
Aspecto	-	LII	-	-	-
Massa específica a 20°C	kg/m ³	850 a 900	7148 14065	1298 4952	EN ISO 3675 EN ISO 12185
Viscosidade cinemática a 40°C	mm ² /s	3,0 a 6,0	10441	445	EN ISO 3104
Teor de água, máx.	mg/kg	200,0	-	6304	EN ISO 12937
Contaminação Total, máx.	mg/kg	24	15995	-	EN12662
Ponto de fulgor, mín.	°C	100,0	14598	93	EN ISO 3679
Teor de éster, mín.	% massa	96,5	15764	-	EN 14103
Cinzas sulfatadas, máx.	% massa	0,020	6294	874	EN ISO 3987
Enxofre total, máx.	mg/kg	10	15867	5453	EN ISO 20846 EN ISO 20884
Sódio + Potássio, máx.	mg/kg	5	15554 15555 15553 15556	-	EN 14108 EN 14109 EN 14538
Cálcio + Magnésio, máx.	mg/kg	5	15553 15556	-	EN 14538
Fósforo, máx.	mg/kg	10	15553	4951	EN 14107 EN 16294
Corrosividade ao cobre, 3h a 50°C, máx.	1	14359	130	-	EN ISO 2160
Número de cetano (6)		anotar		613 6890 (8)	EN ISO 5165
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx.	°C		14747	6371	EN 116
Índice de acidez, máx.	mg KOH/g	0,50	14448	664	EN 14104
Glicerol livre, máx.	% massa	0,02	15341 15771	6584	EN 14105 EN 14106
Glicerol total, máx.	% massa	0,25	15344 15908	6584	EN 14105
Monoacilglicerol, máx.	% massa	0,7	15342 15344 15908	6584	EN 14105
Diacilglicerol, máx.	% massa	0,20	15342 15344 15908	6584	EN 14105
Triacilglicerol, máx.	% massa	0,20	15342 15344 15908	6584	EN 14105
Metanol e/ou Etanol, máx.	% massa	0,20	15343	-	EN 14110
Índice de Iodo	g/100g	Anotar	-	-	EN 14111
Estabilidade à oxidação a 110°C, mín.	h	6	-	-	EN 14112 EN 15751

ANEXO B - DADOS DE CROMATOGRAFIA GASOSA PARA O BIODIESEL DO ÓLEO DA AMÊNDOA DA MACAÚBA E PARA AS AMOSTRAS TESTADAS COM OS ADSORVENTES

Ácido Graxo	BD1	ZX1	ZX2	ZX3	ZX4	ZX5
	área	área	área	área	área	área
C8:0	648942	250206	157269	227670	322857	180071
C10:0	530320	206493	142059	207582	262314	150822
C12:0	4423255	1941552	1488585	2155569	2446694	1533145
C14:0	1188844	554454	459163	644724	736070	468626
C16:0	988466	502587	438693	584265	621157	426827
C17:0 (PI)	3019599	1648472	1566914	1904822	2156080	1391908
C18:0	454920	228545	224631	284724	280673	213722
C18:1	3055859	1708654	1607945	2076107	2062330	1529162
C18:2	399909	211874	188173	250657	250402	185507
Pesagem (mg)	5	5,4	5,4	5,4	5,9	5,3
Conc. (mg/mL) Biodiesel	10.0	10,8	10,8	10,8	11,8	10,6
Conc. (mg/mL) C17:0 PI	2.02	2,17	2,17	2,17	2,17	2,17
Área C17:0 PI	3019599	1648472	1566914	1904822	2156080	1391908
Área Total	15098775	7252837	6273432	8336120	8988577	6079790
Área Esteres	12079176	7,377421	6,517999	7,326625	8,937246	7,30846
Conc. (mg/mL) Esteres	8.1	7,377421	6,517999	7,326625	8,937246	7,30846
% Esteres	81	68,31	60,35	67,84	75,74	68,95

Ácido Graxo	BD1	CTA 1	CTA 2	CTA 3	CTA 4	CTA 5
	área	área	área	área	área	área
C8:0	648942	177928	151560	88055	100082	88859
C10:0	530320	193804	165040	109041	115237	98056
C12:0	4423255	1717825	2145811	1889905	1528548	1544496
C14:0	1188844	543065	578153	442664	365243	374194
C16:0	988466	622536	587121	469185	372220	360259
C17:0 (PI)	3019599	1474897	1706102	1626068	1203051	1239061
C18:0	454920	403586	338272	279812	212052	208824
C18:1	3055859	2543578	2243555	1858372	1465849	1369547
C18:2	399909	294269	268411	224654	183242	167742
Pesagem (mg)	5	5,6	5,9	5,2	5,6	5,1
Conc. (mg/mL) Biodiesel	10,0	11,2	11,8	10,4	11,2	10,2
Conc. (mg/mL) C17:0 PI	2,02	2,17	2,17	2,17	2,17	2,17
Área C17:0 PI	3019599	1674897	1706102	1626068	1203051	1239061
Área Total	15098775	7728680	7906615	6487869	5288316	5130915
Área Esteres	12079176	6053783	6200513	4861801	4085265	3891854
Conc. (mg/mL) Esteres	8,1	7,843294	7,886465	6,48811	7,368786	6,815906
% Esteres	81	70,03	66,83	62,39	65,79	66,82

Ácido Graxo	BD1	ZA1	ZA2	ZA3	ZA4	ZA5
	área	área	área	área	área	área
C8:0	648942	161918	128238	416234	100216	155887
C10:0	530320	145935	118363	350724	107178	145039
C12:0	4423255	1692558	1579479	3109891	1428260	1670090
C14:0	1188844	460738	411119	925063	408840	463695
C16:0	988466	423179	355467	749136	365680	404469
C17:0 (PI)	3019599	1416634	1261594	2374753	1300846	1401293
C18:0	454920	184610	153442	295102	158852	176519
C18:1	3055859	1501265	1193344	2384892	1313241	1398948
C18:2	399909	168421	137723	265545	151378	159265
Pesagem (mg)	5	5,6	5,2	5,6	5,3	5,4
Conc. (mg/mL) Biodiesel	10,0	11,2	10,4	11,2	10,6	10,8
Conc. (mg/mL) C17:0 PI	2,02	2,17	2,17	2,17	2,17	2,17
Área C17:0 PI	3019599	1416634	1261594	2374753	1300846	1401293
Área Total	15098775	5955258	5058769	11051340	5194491	5855205
Área Esteres	12079176	4538624	3797175	8676587	3893645	4453912
Conc. (mg/mL) Esteres	8,1	6,95	6,53	7,928485	6,495165	6,897194
% Esteres	81	62,07	62,8	70,79	61,27	63,86

Ácido Graxo	BD1	5A1	5A2	5A3	5A4	5A5	5A6	5A7
	área	area	area	area	area	area	area	area
C8:0	942734	822405	917280	807943	709903	720023	853048	822988
C10:0	702012	658723	720060	661823	547963	561088	681091	694803
C12:0	6209024	6042857	6502966	5920318	4933573	5119822	6203507	6421195
C14:0	1691743	1662391	1749061	1588599	1319910	1400672	1718908	1764220
C16:0	1356532	1386804	1394245	1258509	1052957	1115306	1378266	1412299
C17:0 (PI)	3457440	3600217	3476525	3408368	2827869	3121715	3372158	3875271
C18:0	533042	458378	537282	480805	408185	429493	532972	542878
C18:1	4339211	4333336	4395601	3946693	3329028	3513868	4400860	4509207
C18:2	636636	750619	648589	585234	495365	515795	647246	669949
Pesagem (mg)	21,7	22,4	22,2	20,3	20,5	20,4	23,2	21,1
Conc. (mg/mL) Biodiesel	10,85	11,2	11,1	10,15	10,25	10,2	11,6	10,55
Conc. (mg/mL) C17:0 PI	2,255	2,255	2,255	2,255	2,255	2,255	2,255	2,255
Área C17:0 PI	3457440	3600217	3476525	3408368	2827869	3121715	3372158	3875271
Área Total	19974533	19906021	20442147	18725124	15674602	16544926	19883105	20816378
Área Esteres	16517093	16305804	16965622	15316756	12846733	13423211	16510947	16941107
Conc. (mg/mL) Esteres	10,77	10,21	11,00	10,13	10,24	9,70	11,04	9,86
% Esteres	99,29	91,19	99,14	99,84	99,94	95,06	95,18	93,44

Ácido Graxo	BD1	B1	B2	B3	B4	B5	B6	B7
	área	area	area	area	area	area	area	area
C8:0	942734	768187	800989	715772	821959	797926	811794	813875
C10:0	702012	640040	612382	561679	705854	628249	648614	660709
C12:0	6209024	6053175	5389527	5116157	6649285	5699418	5849118	6127432
C14:0	1691743	1695267	1472951	1412138	1876252	1562408	1612326	1697292
C16:0	1356532	1366500	1183712	1117853	1508588	1232501	1293052	1360778
C17:0 (PI)	3457440	3772692	2958938	3125303	3954935	3027186	3441684	3727476
C18:0	533042	528028	461680	427530	573532	467985	490798	516831
C18:1	4339211	4354684	3817263	3537364	4802417	3900443	4094955	4339312
C18:2	636636	643549	573180	530047	740219	583746	616933	679275
Pesagem (mg)		21	22,8	20,5	22,2	23,2	22,1	21,7
Conc. (mg/mL) Biodiesel	10,85	10,5	11,4	10,25	11,1	11,6	11,05	10,85
Conc. (mg/mL) C17:0 PI	2,255	2,255	2,255	2,255	2,255	2,255	2,255	2,255
Área C17:0 PI	3457440	3772692	2958938	3125303	3954935	3027186	3441684	3727476
Área Total	942734	19915980	17366121	16631946	21761353	17980281	18974989	20066944
Área Esteres	702012	16143288	14407183	13506643	17806418	14953095	15533305	16339468
Conc. (mg/mL) Esteres	6209024	9,65	10,98	9,75	10,15	11,14	10,18	9,88
% Esteres	99,29	91,90	96,31	95,08	91,47	96,02	92,10	91,10

Ácido Graxo	BD1	C2	C4	C8	C12	C16	C20	C30
	área							
C8:0	942734	846573	672365	774922	864991	742697	776649	757122
C10:0	702012	681046	555350	618604	677563	592816	619803	606379
C12:0	6209024	6161421	5204185	5531867	6090894	5497424	5688572	5584635
C14:0	1691743	1683426	1458007	1512473	1676200	1533119	1559715	1544325
C16:0	1356532	1344562	1168376	1208643	1342850	1216735	1227869	1226494
C17:0 (PI)	3457440	3560312	3398313	3369328	3390984	3444148	3273915	3790923
C18:0	533042	511076	443050	458911	512244	457972	459635	462370
C18:1	4339211	4298102	3721473	3860029	4316994	3854470	3885804	3902159
C18:2	636636	669871	575362	604271	679281	606782	517230	521889
Pesagem (mg)		22,0	20,2	21,3	23,9	21,5	22,6	22,6
Conc. (mg/mL) Biodiesel	10,85	11	10,1	10,65	11,95	10,75	11,3	11,3
Conc. (mg/mL) C17:0 PI	2,255	2,255	2,255	2,255	2,255	2,255	2,255	2,255
Área C17:0 PI	3457440	3560312	3398313	3369328	3390984	3444148	3273915	3790923
Área Total	942734	19911267	17302310	18080416	19716286	18085427	18252469	18637752
Área Esteres	702012	16350955	13903997	14711088	16325302	14641279	14978554	14846829
Conc. (mg/mL) Esteres	6209024	10,36	9,23	9,85	10,86	9,59	10,32	8,83
% Esteres	99,29	94,15	91,35	92,45	90,85	89,17	91,30	78,16

