

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA  
CENTRO DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Jéssica dos Santos Ribeiro

**AVALIAÇÃO DA INTERESTERIFICAÇÃO CATALÍTICA DE ÓLEO DE  
MACAÚBA COM ACETATO DE METILA**

Santa Maria, RS  
2017

**Jéssica dos Santos Ribeiro**

**AVALIAÇÃO DA INTERESTERIFICAÇÃO CATALÍTICA DE ÓLEO DE MACAÚBA  
COM ACETATO DE METILA**

Dissertação apresentada ao Curso de mestrado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, área de concentração em Desenvolvimento de Processos Agroindustriais e Ambientais, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestre em Engenharia Química**.

Orientadora: Prof<sup>ª</sup>. Dra. Fernanda de Castilhos  
Co-orientadora: Prof<sup>ª</sup>. Dra. Camila da Silva

Santa Maria, RS  
2017

Ficha catalográfica elaborada através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Central da UFSM, com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

dos Santos Ribeiro, Jéssica  
Avaliação da interesterificação catalítica de óleo de  
macaúba com acetato de metila / Jéssica dos Santos  
Ribeiro.- 2017.  
85 p.; 30 cm

Orientadora: Fernanda de Castilhos  
Coorientadora: Camila da Silva  
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa  
Maria, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em  
Engenharia Química, RS, 2017

1. Biodiesel 2. Triacetina 3. Catálise heterogênea 4.  
Alumina 5. Nióbio I. de Castilhos, Fernanda II. da Silva,  
Camila III. Título.

**Universidade Federal de Santa Maria  
Centro de Tecnologia  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química**

A comissão examinadora, abaixo assinada,  
aprova a dissertação de Mestrado


**AVALIAÇÃO DA INTERESTERIFICAÇÃO CATALÍTICA DE ÓLEO  
DE MACAÚBA COM ACETATO DE METILA**

elaborada por  
**Jéssica dos Santos Ribeiro**

como requisito parcial para obtenção do grau de  
**Mestre em Engenharia Química**

**COMISSÃO EXAMINADORA**

  
**Fernanda de Castilhos, Dra. (UFSM)**  
(Presidente/Orientadora)

  
**Ana Rosa Costa Muniz, Dra. (Unipampa)**  
(por videoconferência)

  
**Nina Paula Gonçalves Salau, Dra. (UFSM)**

Santa Maria, 27 de janeiro de 2017

## AGRADECIMENTOS

A Deus, por tudo que me deu e por me permitir chegar até aqui.

Aos meus pais, Cicero e Fabiane, pelo amor incondicional, pelos ensinamentos, pelo exemplo acima de tudo, por terem muitas vezes aberto mão de seus próprios sonhos para que eu realizasse os meus, por todo incentivo e apoio em todos os momentos e por sempre acreditarem em mim.

À minha avó, Inês, por todo amor e dedicação, por todas as orações e por ter me apoiado desde sempre.

À minha irmã, Carine, que além de irmã é amiga, pelo amor, pelas conversas, pelas risadas, pelos momentos de descontração e por ser a minha parceira de sempre.

Ao meu marido, companheiro, amigo e amor, Bruno, por compreender os dias difíceis, os momentos de tensão, os momentos de desespero, por partilhar comigo todas as conquistas e todas as derrotas, por apoiar as minhas decisões e por me incentivar em todos os momentos.

À minha orientadora, Prof<sup>ª</sup>. Fernanda, pela amizade, pela oportunidade, por todos os ensinamentos e por todo apoio durante a realização deste mestrado.

À minha co-orientadora, Prof<sup>ª</sup>. Camila, pela disposição, pelas sugestões e pelos ensinamentos partilhados.

Aos meus colegas de laboratório, especialmente ao Santhiago e ao Dian, pela amizade, pela parceria, por terem compartilhado os seus conhecimentos e por terem tornado cada dia mais leve e agradável apesar dos baixos rendimentos e de todos os contratempos.

Às minhas amigas, especialmente a Lisia por ter sofrido junto comigo cada reação que deu errado, por ter comemorado cada resultado positivo e por ter me incentivado até o fim dessa dissertação.

Aos alunos de iniciação científica, principalmente a Débora, por ter me acompanhado desde o início com dedicação e confiança.

Ao PPGEQ pela oportunidade.

À CAPES pela bolsa concedida.

Aos meus familiares, pelo carinho e torcida para que meus sonhos se realizem.

Aos amigos, colegas e todos que de alguma forma contribuíram para a realização deste mestrado.

Muito obrigada!

## RESUMO

Dissertação de Mestrado  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química  
Universidade Federal de Santa Maria

### **AVALIAÇÃO DA INTERESTERIFICAÇÃO CATALÍTICA DE ÓLEO DE MACAÚBA COM ACETATO DE METILA**

**AUTORA: JÉSSICA DOS SANTOS RIBEIRO**  
**ORIENTADORA: FERNANDA DE CASTILHOS**  
**CO-ORIENTADORA: CAMILA DA SILVA**

Data e local da defesa: Santa Maria, 27 de janeiro de 2017

A preocupação mundial com o aumento da demanda de energia, o esgotamento das reservas de combustíveis fósseis e o aquecimento global despertaram interesse na produção de biodiesel. Geralmente produzido por transesterificação homogênea básica, o aumento na produção de biodiesel resultou em uma superprodução de glicerol. Assim, o objetivo deste estudo foi promover e avaliar a reação de interesterificação do óleo de macaúba com acetato de metila sobre diferentes catalisadores heterogêneos ( $\gamma$ -alumina, zeólita HY, fosfato de nióbio e ácido nióbio), para a produção de ésteres metílicos de ácidos graxos (EMAGs) e triacetina, composto com alto valor agregado, considerado um aditivo ao biodiesel, ao contrário do glicerol. O catalisador  $\gamma$ -alumina apresentou resultados superiores quando as condições de reação foram de 250 ° C, 5% de massa de catalisador e razão molar de acetato de metila para óleo de 30: 1 e, em 1 hora de reação, foram obtidos de 54,07% de teor (m/m) de EMAG e de triacetina. Nestas condições, o catalisador foi recuperado e reutilizado sem tratamento pelo menos 5 ciclos sem perda significativa de atividade catalítica. Também foram avaliadas a influência da temperatura (225 ° C a 300 ° C), da massa de catalisador (2 a 10% da massa de óleo alimentada) e da razão molar de acetato de metila para óleo (10: 1 a 40: 1). Foram obtidos valores de EMAGs e triacetina de 48,96% (m/m) e 1,84% (m/m) para 300 ° C, 2% de  $\gamma$ -alumina e razão molar de 20:1, em 1 hora de reação, o que corresponde a 82,5% de conversão considerando a conversibilidade do óleo de macaúba a ésteres e triacetina de 61,6% (m/m). O catalisador foi recuperado e reutilizado sem tratamento pelo menos 4 ciclos e não apresentou significativa perda de atividade catalítica.

Palavras-chave: biodiesel; triacetina; catálise heterogênea; alumina; nióbio.

## ABSTRACT

Thesis for Master of Science degree  
Post-Graduation Program in Chemical Engineering  
Federal University of Santa Maria

### **EVALUATION OF CATALYTIC INTERESTERIFICATION OF MACAW OIL WITH METHYL ACETATE**

**AUTHOR: JÉSSICA DOS SANTOS RIBEIRO**

**ADVISOR: FERNANDA DE CASTILHOS**

**COADVISOR: CAMILA DA SILVA**

**Date and local: Santa Maria, 27<sup>th</sup>january2017**

The world concern about the increasing of energy demand, depletion of fossil fuel reserves and global warming aroused interest in biodiesel production. Commonly produced through basic homogeneous transesterification, the increase in biodiesel production resulted in an overproduction of glycerol. Thus, the aim of this study was to promote and evaluate interesterification reaction of macaw oil with methyl acetate over different heterogeneous catalysts ( $\gamma$ -alumina, zeolite HY, niobium phosphate and niobic acid), for production of fatty acid methyl esters (FAME) and triacetin, compound with high added value, considered an additive to biodiesel, instead of glycerol. The catalyst  $\gamma$ -alumina presented superior results when the reaction conditions were 250 °C, 5% mass of catalyst and molar ratio methyl acetate to oil of 30:1 and in 1 hour of reaction it was reached 54.07% (w/w) of FAME and triacetin content. At these conditions the catalyst was recovered and reused without treatment for at least 5 cycles without significant catalytic activity loss. Also, the influence of temperature (225 °C to 300 °C), catalyst mass (2 to 10% of oil mass fed) and methyl acetate to oil molar ratio (10:1 to 40:1) were evaluated. FAME and triacetin content of 48.96% (w/w) and 1.84% (w/w) were achieved for 300 °C, 2% of  $\gamma$ -alumina and molar ratio of 20:1, in 1 hour of reaction which corresponds to 82.5% of conversion considering the convertibility of macaw oil to esters and triacetin of 61.6% (w/w). The catalyst was recovered and reused without treatment for at least 4 cycles and did not present significant catalytic activity loss.

Keywords: biodiesel; triacetin; heterogeneous catalysis; alumina; niobium.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Produção de biodiesel em relação à capacidade total de produção.....	16
Figura 2. Uso de biodiesel na matriz energética brasileira.....	18
Figura 3. Matérias-primas utilizadas para produção de biodiesel no Brasil.....	20
Figura 4. Palmeira macaúba ( <i>Acrocomia aculeata</i> ) (a), cachos com frutos (b) e corte do fruto (c). .....	21
Figura 5. Etapas reacionais da transesterificação de triglicerídeos com metanol. ....	25
Figura 6. Mecanismo de transesterificação de triglicerídeos em meio alcalino.....	26
Figura 7. Mecanismo de transesterificação em meio ácido.....	26
Figura 8. Etapas reacionais da reação de interesterificação de triglicerídeos com alquil acetatos.....	29
Figura 9. Interesterificação como um par de reações de transesterificação.....	30
Figura 10. Reação de esterificação de AGL com acetato de metila. ....	33
Figura 11. Mecanismo de Eley-Rideal para as reações de esterificação e transesterificação. ....	35
Figura 12. Mecanismo de Langmuir-Hinshelwood para reação de transesterificação.....	36
Figura 13. Célula unitária $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . ....	39
Figura 14. Estrutura fosfato de nióbio.....	40
Figura 15. Unidade celular básica de zeólitas. ....	41
Figura 16. Unidades terciárias de zeólitas.....	42



## Sumário

1. INTRODUÇÃO.....	10
1.1. Objetivo.....	12
1.1.1. Objetivos específicos.....	12
1.2. Estrutura da dissertação.....	13
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	14
2.1. Biodiesel.....	14
2.1.1. Definição e especificações .....	16
2.1.2. Matérias-primas utilizadas.....	18
2.2. Macaúba .....	21
2.2.1. Óleo da polpa de macaúba.....	22
2.3. Transesterificação .....	24
2.4. Interesterificação .....	28
2.4.1. Esterificação de ácidos graxos livres.....	33
2.5. Catalisadores heterogêneos .....	34
2.5.1. Óxido de alumínio .....	38
2.5.2. Catalisadores à base de nióbio.....	40
2.5.3. Zeólitas .....	41
3. ARTIGO 1–EFFICIENCY OF HETEROGENEOUS CATALYSTS IN INTERESTERIFICATION REACTION FROM MACAW OIL AND METHYL ACETATE.....	44
ABSTRACT .....	44
1. Introduction .....	44
2. Materials and Methods .....	46
3. Results and discussion .....	50
4. Conclusion .....	57
Acknowledgements .....	58
References .....	58
4. ARTIGO 2 – SYNTHESIS OF FATTY ACID METHYL ESTERS AND TRIACETIN FROM MACAW OIL ( <i>Acrocomiaaculeata</i> ) AND METHYL ACETATE OVER $\gamma$ -ALUMINA .....	61

ABSTRACT .....	61
1. Introduction.....	61
2. Materials and methods .....	63
3. Results and discussion .....	65
4. Conclusion .....	73
Acknowledgements .....	73
References .....	73
5. CONCLUSÃO .....	76
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	78

## 1. INTRODUÇÃO

O aumento da demanda energética tem ocorrido a uma taxa substancial, proporcional ao crescimento populacional e desenvolvimento econômico. Esta energia é oriunda principalmente de fontes não renováveis, como combustíveis fósseis (Endalew *et al.*, 2011). A depleção das reservas de combustíveis fósseis tem sido responsável pela dificuldade de suprir a alta demanda energética (Singh e Singh, 2010; Endalew *et al.*, 2011). Aliado a isto está o aumento da poluição atmosférica, da concentração de gases do efeito estufa e o acelerado aquecimento global decorrentes do consumo de petróleo (Cordeiro *et al.*, 2011; Park *et al.*, 2008). Tudo isso tem aumentado a preocupação com geração e utilização de energia.

Como alternativa surgem os biocombustíveis, tidos como o futuro no setor de transportes, em substituição aos líquidos fósseis, que são as maiores fontes dos gases do efeito estufa. Biocombustíveis são combustíveis obtidos de fontes renováveis e que possuem energia comparável a de combustíveis fósseis (Endalew *et al.*, 2011).

O biodiesel consiste numa mistura de ésteres alquílicos de ácidos graxos, que possui características similares ao diesel, mas é renovável, biodegradável, não tóxico, livre de enxofre e aromáticos, além de ser compatível com motores do ciclo-diesel, podendo ser utilizado sem grandes modificações (Cordeiro *et al.*, 2011; Goembira *et al.*, 2012; Tan *et al.*, 2010; Zabeti *et al.*, 2009). O uso de biodiesel como fonte combustível alternativa reduz a produção de poluentes, devido à presença de 10% de oxigênio, que aumenta a taxa de combustão completa do combustível e não provoca o aumento da produção de CO<sub>2</sub>, já que este será recuperado pela matéria-prima (Park *et al.*, 2008).

Entre os métodos de produção e aplicação de biodiesel estão o uso direto, microemulsões, craqueamento térmico (pirólise) e transesterificação. O uso direto não é aplicável às máquinas convencionais devido aos danos causados pela alta viscosidade. O biodiesel obtido por microemulsões e pirólise leva à incompleta combustão devido ao baixo número de cetano. Dessa forma, a transesterificação é o método mais utilizado para produção de biodiesel devido a sua simplicidade (Borges e Díaz, 2012).

A transesterificação consiste na reação entre triglicerídeos e álcool, para produção de ésteres alquílicos de ácidos graxos e glicerol, geralmente na presença de catalisadores homogêneos básicos. Ao final da reação, os produtos, os reagentes não reagidos e o catalisador

encontram-se emulsionados e o biodiesel é recuperado por lavagens repetidas com água para remoção de glicerol, sabão e excesso de álcool. (Macario *et al.*, 2010)

Contudo, o excesso de produção de glicerol, desvalorizado devido à excessiva oferta, aliado aos altos custos das etapas de separação e purificação e a grande geração de efluentes deste processo, tem incentivado pesquisas por novas rotas de produção de biodiesel. A substituição do álcool por alquil acetatos, em uma reação chamada interesterificação surge como uma alternativa à produção de biodiesel. A partir desta reação são produzidos ésteres alquílicos de ácidos graxos e triacetina, subproduto de maior valor agregado, considerada um aditivo ao biodiesel, não requisitando etapas de separação ou purificação, nem gerando grande volume de efluentes (Casas *et al.*, 2013a, 2010; Goembira e Saka, 2013).

O aumento da produção de biodiesel requer um processo de produção otimizado, que permita altas capacidades de produção, operações simplificadas, altos rendimentos e a ausência de requerimentos químicos específicos, além da menor geração de resíduos possível (Bournay *et al.*, 2005). Neste sentido, sabe-se que o biodiesel é 1.5 – 2 vezes mais caro que o diesel convencional e que o custo da matéria-prima representa 70-95% do custo total. O uso de óleos vegetais brutos, óleos residuais e gorduras animais tem sido amplamente investigado (Maddikeri *et al.*, 2013).

O óleo bruto de macaúba (*Acrocomia aculeata*) apresenta-se como potencial matéria-prima para produção de biodiesel, devido a alta produtividade de óleo, cerca de 4 ton/ha.ano de óleo de polpa, similar ao óleo de palma. A macaúba é resistente a doenças e pragas e, diferente da palma, se adapta bem a ambientes mais secos e densas populações, pode ser cultivada aliada a culturas anuais e pastagens, não desmatando áreas já plantadas, além de poder ser utilizada em áreas de reservas legais e na recuperação de áreas degradadas. Ademais, é uma planta com grande potencial de uso, desde a semente até as folhas (César *et al.*, 2015; Navarro-Díaz *et al.*, 2014; Nobre *et al.*, 2014).

Os elevados teores de ácidos graxos livres presentes em óleos brutos tornam o uso de catalisadores básicos não adequados, requerendo etapas de neutralização anteriores a transesterificação. Entretanto, o uso dessas matérias-primas pode reduzir o custo relativo à matéria-prima de 2-3 vezes (Endalew *et al.*, 2011). Neste aspecto, o uso de catalisadores heterogêneos ácidos em substituição aos homogêneos básicos são as melhores opções (Lamet *et al.*, 2010).

Os catalisadores heterogêneos não são consumidos ou dissolvidos na reação e podem ser facilmente separados dos produtos, regenerados e reutilizados, sem necessidade de ácidos ou água para tratamento. Como resultado os produtos não contém impureza de catalisador e o custo final de separação pode ser reduzido (Zabeti *et al.*, 2009). Somado a isso, apresentam maiores rendimentos devido à não formação de sabão e possuem *design* mais simples, sem etapas de separação e purificação, com uma única desvantagem relacionada ao alto consumo energético devido a necessidade de maiores temperaturas de reação por causa da baixa atividade do catalisador sólido (Kiss *et al.*, 2010).

Neste contexto, este trabalho propõe a avaliação de catalisadores heterogêneos ácidos na reação de interesterificação de óleo de macaúba com acetato de metila. As principais contribuições são referentes ao uso de catalisadores heterogêneos na reação de interesterificação, que tem sido comumente investigada sob condições supercríticas ou com emprego de enzimas, e ao uso do óleo de macaúba como matéria-prima.

## 1.1. Objetivo

O objetivo principal deste trabalho é avaliar o uso de diferentes catalisadores heterogêneos ácidos (zeólita HY,  $\gamma$ -alumina, fosfato de nióbio e óxido de nióbio) na reação de interesterificação do óleo de macaúba com acetato de metila para produção de biodiesel, utilizando um reator batelada.

### 1.1.1. Objetivos específicos

- ✓ Sintetizar os catalisadores zeólita HY e  $\gamma$ -alumina;
- ✓ Caracterizar as propriedades texturais e estruturais dos catalisadores (zeólita HY,  $\gamma$ -alumina, fosfato de nióbio e óxido de nióbio) utilizando difração de raio-X (DRX), adsorção e dessorção de N<sub>2</sub>, espectroscopia de infra-vermelho (FTIR) e fluorescência de raio-X (FRX).
- ✓ Avaliar os catalisadores na reação de interesterificação, através do teor de ésteres metílicos de ácidos graxos (EMAGs) e triacetina obtidos;
- ✓ Avaliar a influência das variáveis temperatura, porcentagem de catalisador e razão molar óleo:acetato de metila na reação utilizando o catalisador que apresentar maior teor de EMAGs e triacetina;
- ✓ Avaliar a influência do tempo de reação no teor de EMAGs e triacetina formados;

- ✓ Determinar as melhores condições de reação e avaliar o potencial de reutilização do catalisador.

## 1.2. Estrutura da dissertação

Esta dissertação encontra-se dividida em cinco capítulos.

O Capítulo 1 traz uma introdução ao tema tratado na dissertação, bem como os objetivos gerais e específicos deste trabalho. No Capítulo 2 é feita uma revisão bibliográfica sobre os principais tópicos, abordando o biodiesel e suas especificações; características, vantagens e outras considerações relativas à macaúba, matéria-prima utilizada; processos comumente empregados na produção de biodiesel, inclusive as matérias-primas mais utilizadas; as reações de interesterificação e esterificação são estudadas, de forma a conhecer os trabalhos que vem sendo realizados; e, por fim, são abordados os catalisadores heterogêneos.

O Capítulo 3 refere-se ao artigo intitulado “Efficiency of heterogeneous catalysts in interesterification reaction from macaw oil and methyl acetate”, submetido à revista Fuel. Este artigo trata da avaliação de diferentes catalisadores heterogêneos na reação de interesterificação do óleo de macaúba com acetato de metila.

O Capítulo 4 refere-se ao artigo intitulado “Synthesis of fatty acid methyl esters and triacetin from macaw oil (*Acrocomia aculeata*) and methyl acetate over  $\gamma$ -alumina”, que será submetido à revista Fuel Processing and Technology. Este artigo avalia a reação entre óleo de macaúba e acetato de metila, sob diferentes condições de temperatura, massa de catalisador e razão molar de reagentes, utilizando catalisador  $\gamma$ -alumina.

No Capítulo 5 são feitas as considerações finais a respeito do trabalho, bem como sugestões para trabalhos futuros.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1. Biodiesel

O crescimento da população mundial está aumentando o uso de energias derivadas do petróleo e, conseqüentemente, as emissões de poluentes na atmosfera (Bergmann *et al.*, 2013). A depleção das reservas de combustíveis fósseis e o aumento da concentração de gases do efeito estufa despertaram o interesse mundial por fontes alternativas de energia, que possam suprir ou substituir os combustíveis fósseis (Singh e Singh, 2010). O biodiesel surge, então, como uma fonte estratégica de energia renovável com grande potencial para substituir o diesel de petróleo e reduzir níveis de poluição ambiental (Doná *et al.*, 2013; Maddikeri *et al.*, 2013).

Rudolf Diesel foi o primeiro a testar óleos vegetais em motores, utilizando óleo de amendoim como combustível em seus protótipos, em uma exposição em Paris. As primeiras discussões sobre o assunto incluíam o preço do combustível, o efeito de óleos vegetais como combustíveis na performance e durabilidade de motores e especificações sobre a preparação de combustíveis e aditivos. Apesar de o desempenho ser o mesmo de um combustível fóssil, a alta viscosidade cinemática e baixa volatilidade destes óleos aliados a uma mistura incompleta de ar na câmara de combustão levam a uma combustão incompleta, com conseqüente formação de depósitos de carbono no motor, exigindo manutenções mais frequentes. Tais fatores levaram a investigação de seus derivados: ésteres metílicos de ácidos graxos (biodiesel) chamaram atenção (Singh e Singh, 2010).

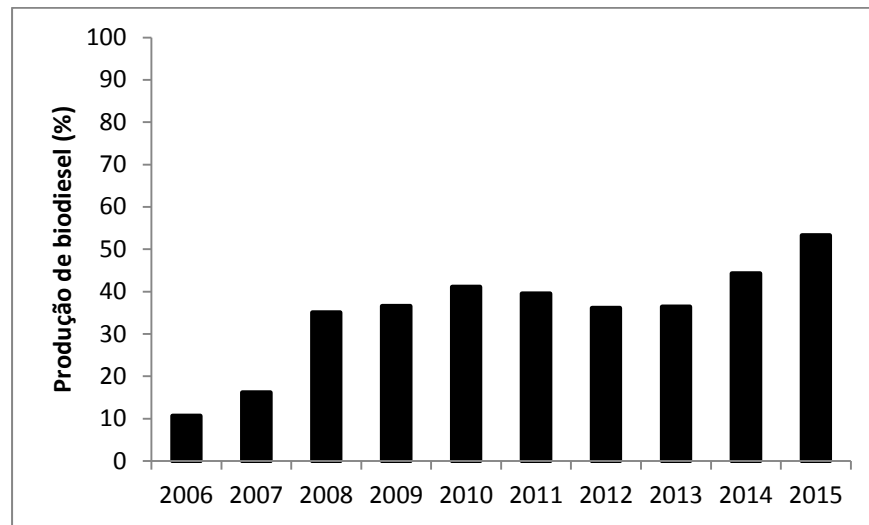
O biodiesel possui características similares ao diesel, mas é renovável, biodegradável, não tóxico, livre de enxofre e aromáticos. É compatível com motores do ciclo-diesel, podendo ser utilizado sem grandes modificações (Cordeiro *et al.*, 2011; Tan *et al.*, 2010; Zabeti *et al.*, 2009). Além disso, o biodiesel possui melhores propriedades combustíveis, como alto ponto de flash, número de cetano superior, baixa viscosidade e alta lubricidade, menor emissão de monóxido de carbono (devido a melhor combustão) e menores emissões dos principais gases do efeito estufa, pois o gás carbônico produzido durante a combustão é quase totalmente fixado pelas oleaginosas cultivadas e utilizadas como matérias-primas. Motores abastecidos com biodiesel puro ou em misturas também emitem menor quantidade de materiais particulados e hidrocarbonetos residuais (Cordeiro *et al.*, 2011; Singh e Singh, 2010). Em contrapartida, estudos mostram que o biodiesel é responsável por maiores emissões de óxidos de nitrogênio (NO<sub>x</sub>), em comparação ao petrodiesel. Estas emissões podem estar relacionadas à matéria-prima utilizada para a produção

do biodiesel ou as suas propriedades, como densidade e número de cetano (Karavalakis *et al*, 2016; McCormick *et al*, 2001; Pinzi *et al*, 2013). O aumento nas emissões de NO<sub>x</sub> é pequeno se comparado às reduções nas emissões dos outros poluentes, mas não pode ser ignorado já que o NO<sub>x</sub> é precursor do ozônio troposférico, que afeta a qualidade do ar. Esta desvantagem não impede a disseminação do biodiesel e soluções alternativas têm sido estudadas, como emprego de catalisadores adequados e identificação da fonte ou propriedade a ser modificada para minimizar as emissões (BiodieselBR, 2006; Karavalakis *et al*, 2016).

O Brasil foi um dos pioneiros nas pesquisas relacionadas ao biodiesel e, em 1980, a Universidade Federal do Ceará obteve a primeira patente para processamento de biodiesel. Contudo, apenas em 2002 iniciaram os estudos para a criação de uma política de biodiesel no Brasil, devido aos altos preços do petróleo, a crescente demanda por combustíveis renováveis, o potencial brasileiro para produção de biocombustíveis e esforços para geração de novos empregos, aumentando a renda em áreas rurais, reduzindo desigualdades regionais e contribuindo para a melhoria do ambiente. Então, em dezembro de 2004 foi estabelecido o Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB), com objetivo de introduzir o biodiesel na matriz energética brasileira, valorizando a inclusão social e o desenvolvimento regional (Nass *et al.*, 2007).

Atualmente existem 50 plantas produtoras de biodiesel autorizadas pela Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) a operar, correspondendo a uma capacidade total de produção de 20.480,81 m<sup>3</sup>/dia. Duas novas plantas estão autorizadas para construção e duas autorizadas para aumento da capacidade de produção. Dados da ANP (2007-2016) mostram que o país possui grande potencial para expansão da produção, já que em média apenas metade da capacidade total de produção é efetivamente produzida, conforme apresentado na Fig. 1. Em 2015, apenas 53,3% da capacidade total foi produzida (ANP, 2016).





**Figura 1.** Produção de biodiesel em relação à capacidade total de produção.

Fonte: Adaptado de ANP 2007 - 2016

### 2.1.1. Definição e especificações

O biodiesel é definido na Lei 11.097/05 como biocombustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão ou, conforme regulamento, para geração de outro tipo de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustíveis de origem fóssil. Tecnicamente, de acordo com a Resolução nº 42 de 24/11/2004 da ANP, biodiesel é um combustível composto de alquil ésteres de ácidos carboxílicos de cadeia longa, produzidos a partir da transesterificação e ou/esterificação de matérias graxas, de gorduras de origem vegetal ou animal, e que atenda a especificação contida no Regulamento Técnico nº 4/2012 da ANP.

No Brasil, a ANP é responsável por especificar a qualidade do biodiesel a ser comercializado. As especificações são regidas pela Resolução ANP nº 45 de 25/08/2014 e pela Resolução ANP nº 51 DE 25/11/2015, mediante o emprego das normas nacionais da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) e internacionais da *American Society for Testing and Materials* (ASTM), *International Organization for Standardization* (ISO) e *European Committee for Standardization* (CEN), conforme a Tabela 1.

**Tabela 1.** Especificações do Biodiesel (B100).

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	LIMITE	MÉTODO		
			ABNT NBR	ASTM D	EN/ISO
Aspecto	-	Límpido e isento de impurezas, com anotação da temperatura de ensaio.	-	-	-
Massa específica a 20° C	kg/m <sup>3</sup>	850 a 900	7148 14065	1298 4052	EN ISO 3675 EN ISO12185
ViscosidadeCinemática a 40°C	mm <sup>2</sup> /s	3,0 a 6,0	10441	445	EN ISO 3104
Teor de água, máx.	mg/kg	200,0	-	6304	EN ISO12937
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*
Cinzassulfatadas, máx.	% massa	0,020	6294	874	EN ISO 3987
Enxofre total, máx.	mg/kg	10	15867	5453	EN ISO20846 EN ISO20884
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	EN14107* EN 16294*
Corrosividade ao cobre, 3h a 50°C, máx.	-	1	14359	130	EN ISO 2160
NúmeroCetano	-	Anotar	-	613 6890	EN ISO 5165
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx.	°C	19 (Exceto SP, MG, MS, GO, DF, MT, ES, RJ, PR, SC, RS)	14747	6371	EN 116
Índice de acidez, máx.	mg KOH/g	0,50	14448 -	664	EN 14104*
Glicerollivre, máx.	% massa	0,02	15771 15908*	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*

Nota: \*Os métodos referenciados demandam validação para os materiais graxos não previstos no método e rota de produção etílica.

Fonte: Resolução ANP nº 45 de 25/08/2014 e Resolução ANP nº 51 DE 25/11/2015.

O biodiesel pode ser usado puro ou misturado ao óleo diesel em diversas proporções. No primeiro caso é denominado B100, já a mistura em proporções volumétricas de óleo diesel e biodiesel é denominada BXX, sendo XX a porcentagem de biodiesel adicionada ao diesel. A Lei 11.097/05 estabeleceu a adição de 2% em volume de biodiesel ao diesel de forma autorizativa nos primeiros três anos de vigor da lei. A partir desse período foram estabelecidas metas de uso de biodiesel na matriz energética brasileira, de acordo com as leis vigentes (Figura 2).



**Figura 2.** Uso de biodiesel na matriz energética brasileira.

Fonte: BiodieselBR <<https://www.biodieselbr.com/biodiesel/definicao/o-que-e-biodiesel.htm>>

Atualmente no Brasil está em vigor o uso de combustível B7, que contém 7% de biodiesel adicionado ao diesel (Lei 13.033/14). A Lei 13.263 de 23 de março de 2016 prevê a adição obrigatória de 8% em volume de biodiesel ao óleo diesel até março de 2017 (B8), 9% até março de 2018 (B9) e 10% até março de 2019 (B10), podendo chegar a 15% de adição de acordo com testes e ensaios em motores que validem sua utilização e conforme autorização do Conselho Nacional de Política Energética (CNPE).

### 2.1.2. Matérias-primas utilizadas

O biodiesel pode partir das mais variadas matérias-primas, entre elas óleos vegetais (comestíveis e não comestíveis), gorduras animais, óleos residuais, celulose, esgotos, algas e

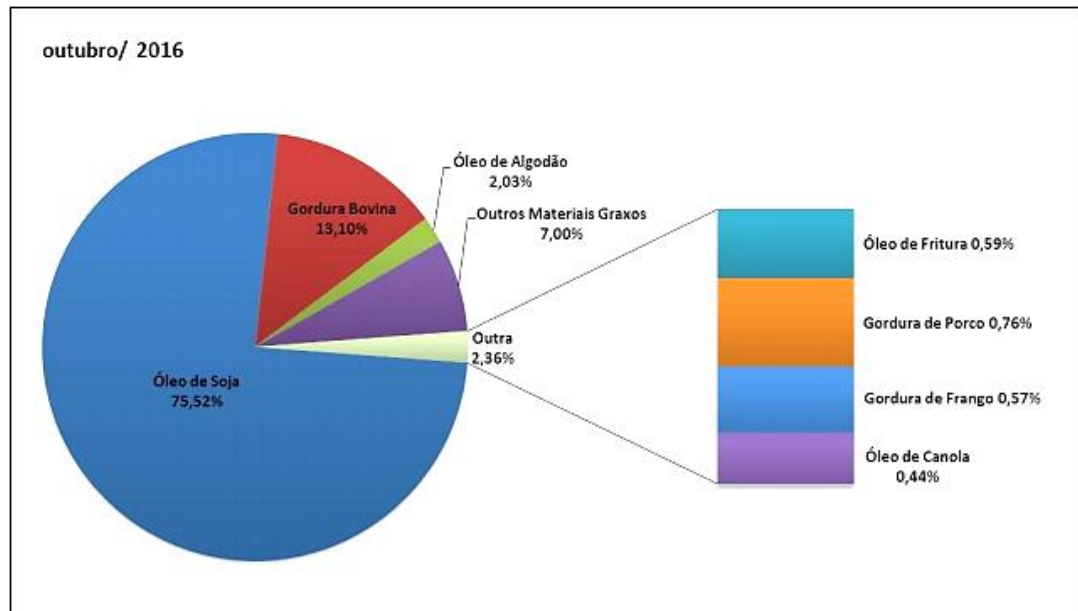
bactérias (Campanelli *et al.*, 2010; Pinto *et al.*, 2005; Singh e Singh, 2010; Pitakpoonsil e Hunsom, 2013). A escolha da matéria-prima se dá de acordo com os baixos custos de produção e a disponibilidade de produção em larga escala (Pinto *et al.*, 2005; Singh e Singh, 2010).

Os maiores produtores de biodiesel mundial utilizam óleos refinados como matérias-primas já que, por não conterem elevados teores de água e ácidos graxos livres (AGLs), não requerem modificações no processo de transesterificação comumente aplicado para conversão em biodiesel. Países como Estados Unidos (EUA), Brasil e Argentina tem como base de sua produção o óleo de soja, enquanto na Europa destaca-se o óleo de canola e no sudeste da Ásia o óleo de palma (Fernandes *et al.*, 2015; Goembira *et al.*, 2012; REN21 2016; ANP 2016). Enquanto a soja tem um rendimento anual em óleo de 0,56 ton/ha, a canola rende 0,57 ton/ha e a palma rende em média 4ton/ha, podendo chegar a 8 ton/ha (ANP 2016).

Contudo, na última década o consumo de óleos vegetais aumentou a uma taxa anual de 5% devido ao crescimento populacional e ao consumo para produção de biodiesel, despertando a discussão sobre o uso de óleos comestíveis como matéria-prima para o biodiesel (César *et al.*, 2015). Além disso, estima-se que o custo do biodiesel é 1,5 a 2 vezes maior que o custo do petrodiesel, sendo que 70 a 95% do custo de produção do biodiesel devem-se ao custo das matérias-primas utilizadas, na maioria das vezes óleos vegetais refinados. O restante do custo deve-se às baixas taxas de reação e a dificuldade de separação do biodiesel e subprodutos, bem como reagentes que não reagiram, levando a baixos rendimentos (Maddikeri *et al.*, 2013).

Esses fatores corroboram para o crescente interesse em óleos residuais (Campanelli *et al.*, 2010; Maddikeri *et al.*, 2013) e em plantas que produzem óleos não comestíveis, tidos como matérias-primas de baixo custo. Estas últimas, além de produzirem uma quantidade apreciável de óleo, crescem em terras marginalizadas e não destinadas à agricultura (Singh e Singh, 2010). Alguns exemplos são o óleo de pinhão manso (*Jatropha curcas*) (2-3 ton/ha), o *Pongamia pinnata* (2-4 ton/ha) e o óleo de amêndoa amarga (bitter almond) (Berchmans e Hirata, 2008; Fadhil *et al.*, 2016; Karmee e Chadha, 2005; Sahoo e Das, 2009).

No Brasil, o óleo de soja é a principal matéria-prima para produção de biodiesel, sendo responsável por 75,52% da produção total deste biocombustível, seguido pela gordura bovina (13,1%) e óleo de algodão (2,03%). Óleo de fritura, gordura de porco, gordura de frango e óleo de canola somam 2,36%, enquanto os 7% restantes correspondem a outros materiais graxos (Figura 3).



**Figura 3.** Matérias-primas utilizadas para produção de biodiesel no Brasil.

Fonte: ANP – Boletim mensal novembro 2016.

Apesar de a soja ainda ser matéria-prima predominante para produção brasileira de biodiesel, há uma grande preocupação a respeito da extensão de terras cultiváveis que ela pode ocupar, já que além de ser usada no abastecimento energético também tem papel importante no mercado alimentício. Além disso, em termos estratégicos, não é interessante que um país dependa de apenas um produto, fazendo com que seja crescente a busca por novas oleaginosas com potencial para obtenção de biodiesel.

Neste aspecto, a grande extensão territorial coloca o Brasil em uma posição vantajosa no que diz respeito à diversidade de oleaginosas a serem utilizadas como matérias-primas na produção de biodiesel. As diferentes características ambientais das cinco regiões brasileiras facilitam o aparecimento de espécies distintas em cada área. Aliado a isso estão a boa qualidade do solo e a disponibilidade de água doce para irrigação em escala industrial (César *et al.*, 2015).

Na busca por reduzir a dependência da soja, espécies como palma (*Elaeis guinnensis*), mamona (*Ricinus communis*), pinhão-manso (*Jatropha curcas*) e macaúba (*Acrocomia aculeata*), entre outros, vem sendo amplamente estudadas.

## 2.2. Macaúba

A macaúba (*Acrocomia aculeata* (Jacq.) Lood. ex Mart) é uma planta arborecente perene com folhas espinhosas, que pode atingir 20 metros de altura com troncos de 20 a 30 cm de diâmetro. Palmeira de grande dispersão no território brasileiro, a macaúba é encontrada com maior frequência no cerrado, em Minas Gerais, Goiás, Mato Grosso e Mato Grosso do Sul, de forma isolada ou formando povoamentos naturais chamados de "maciços" (Lobato, 2014). A frutificação inicia 4 a 5 anos após o plantio e se estende em média por 100 anos, com produtividade média anual de 15 toneladas de frutos por hectare (Navarro-Díaz *et al.*, 2014; Nobre *et al.*, 2014).

Os frutos são globosos ou ligeiramente achatados, marrom-amarelados, com diâmetro que varia de 3 a 5 cm e apresentam-se agrupados em cachos que podem pesar até 60 kg. O fruto contém uma amêndoa oleaginosa, envolvida por um endocarpo rígido, por um mesocarpo rico em óleo, fibra e mucilagem e um epicarpo lenhoso (Nobre *et al.*, 2014). A Figura 4 mostra a palmeira macaúba, os cachos com frutos e um corte de um fruto de macaúba.



**Figura 4.** Palmeira macaúba (*Acrocomia aculeata*) (a), cachos com frutos (b) e corte do fruto (c).

Fonte: Macaúba Brasil.

Resistente a doenças e capaz de suportar grandes variações climáticas, é uma palmeira com grande potencial de uso (César *et al.*, 2015; Navarro-Díaz *et al.*, 2014). Empregada para fins energéticos, o óleo da polpa de macaúba é destinado à produção de biocombustíveis (biodiesel e bioquerosene) e o endocarpo é destinado à produção de carvão vegetal e ativado. O óleo da amêndoa é empregado na fabricação de cosméticos e o resíduo da polpa e da amêndoa destina-se à produção de ração animal. A madeira é usada na confecção de ripas e calhas de água e as folhas como forragem e fibras têxteis, praticamente não deixando resíduos inaproveitáveis (Lobato, 2014).

A macaubeira é uma palmeira de fácil adaptação, podendo ser cultivada em sistemas agrossilvipastoris (consorciada com culturas anuais e pastagens) ou sistemas silvipastoris (consorciada com pastagens), podendo ainda ser utilizada em áreas de reserva legal e na recuperação de áreas degradadas. Acredita-se que, em médio prazo, a macaubeira poderá suprir a demanda nacional por óleo vegetal, sem a necessidade de abertura de novas áreas e sem novos desmatamentos, devido ao alto potencial produtivo e a fácil adaptação (Almeida *et al.*, 2014; Cargnin *et al.*, 2008).

O potencial produtivo da macaúba é similar ao da palma, em média 4 ton/ha.ano de óleo de polpa, superior ao rendimento anual das oleaginosas comumente utilizadas na produção de biodiesel como a soja (0,6 ton/ha), o algodão (0,4 ton/ha) e o girassol (0,7 ton/ha) (César *et al.*, 2015; Nobre *et al.*, 2014; MAPA, 2015).

A macaúba se desenvolve bem em ambientes mais secos e se adapta bem a densas populações, diferentemente da palma, que possui limitações climáticas. Contudo, ao contrário da palma, não existe uma cadeia agroindustrial bem desenvolvida para a macaúba, a irregular dormência das sementes atrasa a entrada da planta na idade produtiva e a maturação desuniforme, devido à variedade genética e mistura de idades das plantas, dificulta a colheita dos frutos (Nobre *et al.*, 2014). Dessa forma, maiores estudos sobre métodos de propagação da espécie para elevar a produção e torná-la cultivável estão sendo conduzidos. A alta produtividade de frutos e o elevado rendimento em óleo tornam a macaúba potencial matéria-prima para produção de biodiesel.

### 2.2.1. Óleo da polpa de macaúba

Óleos de polpa de macaúba apresentam diferenças nas composições em ácidos graxos de acordo com o tempo de estocagem dos frutos, quanto maior o tempo maior a degradação do mesocarpo. Alguns estudos mostram que a acidez pode aumentar 2% durante a estocagem de

frutos por uma semana e 20% por um mês. Isso ocorre porque, depois dos frutos coletados, microorganismos penetram através de rachaduras na casca e a elevada atividade de água da polpa favorece a atividade enzimática, levando a hidrólise de lipídios (César *et al.*, 2015; Navarro-Díaz *et al.*, 2014).

Acidez indica o estado de conservação do óleo e prejudica a produção de biodiesel via transesterificação convencional, devido a reações paralelas que reduzem a eficiência do processo. Para óleos de elevada acidez refino químico não é economicamente viável devido às perdas causadas pela resistência mecânica do óleo neutro (Souza *et al.*, 2016)

A composição do óleo da polpa é majoritariamente ácido oleico (C18:1) e ácido palmítico (C16:0), além de um alto teor de compostos bioativos como carotenoides e tocoferóis. Devido à presença daquele ácido graxo, o óleo possui um alto nível de monoinsaturações. Este perfil de ácidos graxos é similar ao encontrado em outras palmeiras (Ferrari e Filho, 2012). A Tabela 2 apresenta a composição média de ácidos graxos no óleo de polpa de macaúba reportada na literatura.

**Tabela 2.** Perfil de ácidos graxos de óleo de polpa de macaúba.

<b>Ácido graxo</b>	(Ferrari e Filho, 2012)	(Navarro-Díaz <i>et al.</i> , 2014)	(César <i>et al.</i> , 2015)	(Souza <i>et al.</i> , 2016)
<b>Ác. Palmítico (C16:0)</b>	23,6	22,2	18,7	22,1
<b>Ác. Palmitoleico (C16:1)</b>	4,7	4,2	4,0	4,6
<b>Ác. Esteárico (C18:0)</b>	2,1	1,9	2,8	1,6
<b>Ác. Oleico (C18:1)</b>	55,3	58,0	53,4	52,4
<b>Ác. Linoleico (C18:2)</b>	12,1	9,7	17,7	15,7
<b>Ác. Linolenico (C18:3)</b>	0,2	0,6	1,5	3,4
<b>Saturados</b>	26,2	24,1	21,5	23,7
<b>Monoinsaturados</b>	60,0	62,2	57,4	57
<b>Poliinsaturados</b>	12,3	10,3	19,2	19,1

Fonte: Adaptado de César *et al.* (2015), Ferrari e Filho(2012), Navarro-Díaz *et al.* (2014) e Souza *et al.* (2016)



O óleo da polpa de macaúba contém em torno de 60% de ácidos graxos monoinsaturados, similar ao encontrado em outros óleos comestíveis ricos nesses ácidos graxos como oliva (56-87%), amendoim (15-47%) e canola (54-75%) (Ferrari e Filho, 2012).

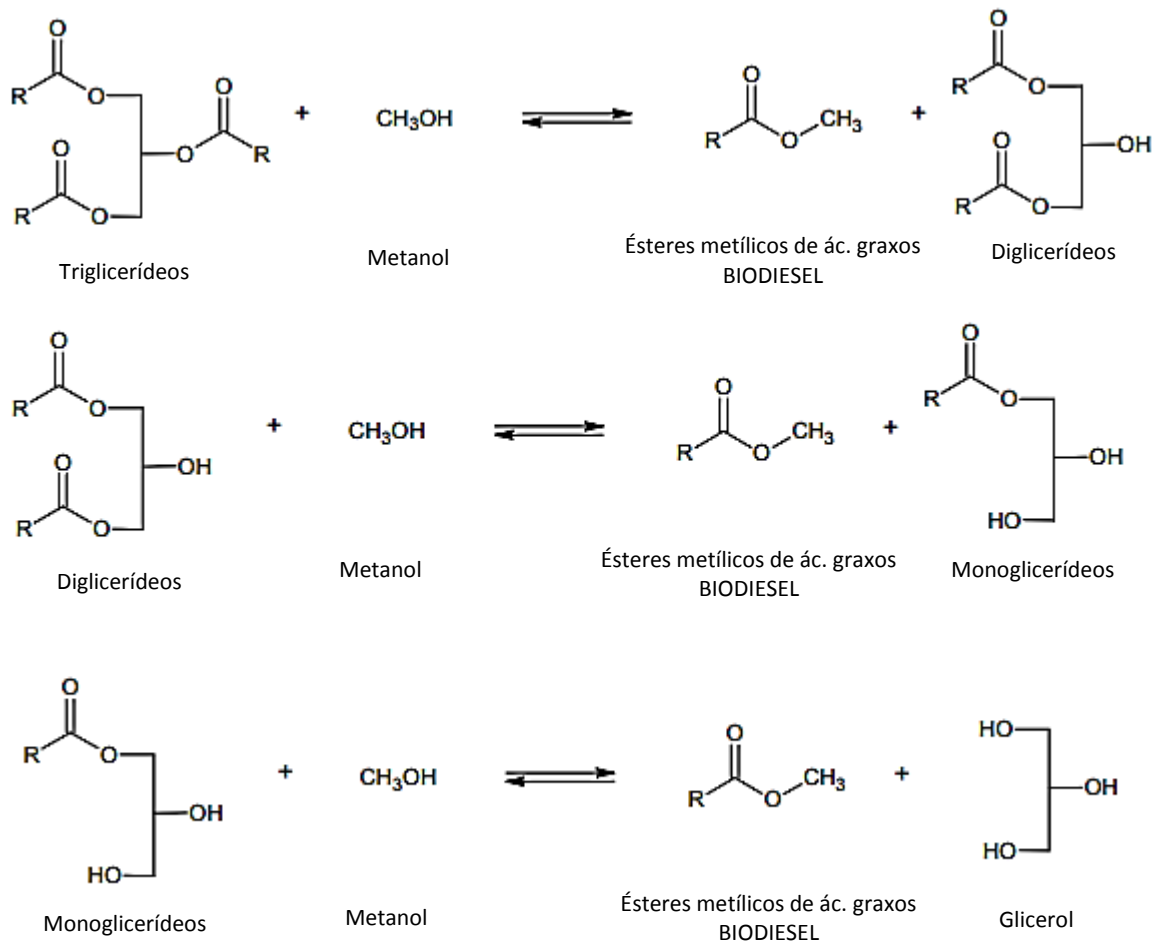
O alto teor de ácidos graxos livres neste óleo faz com que a reação de transesterificação alcalina, comumente empregada nas indústrias para produção de biodiesel, não seja adequada (Saka e Isayama, 2009; Souza *et al.*, 2016).

### 2.3. Transesterificação

O processo de transesterificação ou alcoólise é amplamente empregado para reduzir a viscosidade dos triglicerídeos para posterior aplicação em motores a diesel. Consiste na reação entre triglicerídeos e álcoois de cadeia curta, na presença ou não de catalisadores, para produção de ésteres alquílicos de ácidos graxos (EAAGs ou FAAEs, do inglês *fatty acid alkyl esters*) e glicerol. Constitui-se por uma sequência de três reações reversíveis, onde triglicerídeos são convertidos a diglicerídeos, que são convertidos a monoglicerídeos e, posteriormente a glicerol. Em cada etapa um éster é produzido e ao final são obtidas três moléculas de éster e uma de glicerol a partir de uma molécula de triglicerídeo e três moléculas de álcool (Gonzalez *et al.*, 2013; Meher *et al.*, 2006; Sharma *et al.*, 2008).

Se o álcool utilizado for metanol são formados ésteres metílicos de ácidos graxos (EMAGs ou FAMEs, do inglês *fatty acid methyl esters*), se for etanol são formados ésteres etílicos de ácidos graxos (EEAGs ou FAEEs, do inglês *fatty acid ethyl esters*), e assim sucessivamente. O metanol costuma ser o mais empregado devido ao seu menor custo e a sua maior eficácia nesta reação, contudo, do ponto de vista estratégico e ambiental, apesar das taxas de reações mais lentas, o etanol possui grandes vantagens, principalmente no contexto brasileiro de produção, já que, além de possuir baixa toxicidade, pode ser produzido a partir da cana de açúcar, matéria-prima de ampla disponibilidade no país (Meneghetti *et al.*, 2013). A Fig. 5 apresenta as três etapas da reação de transesterificação.

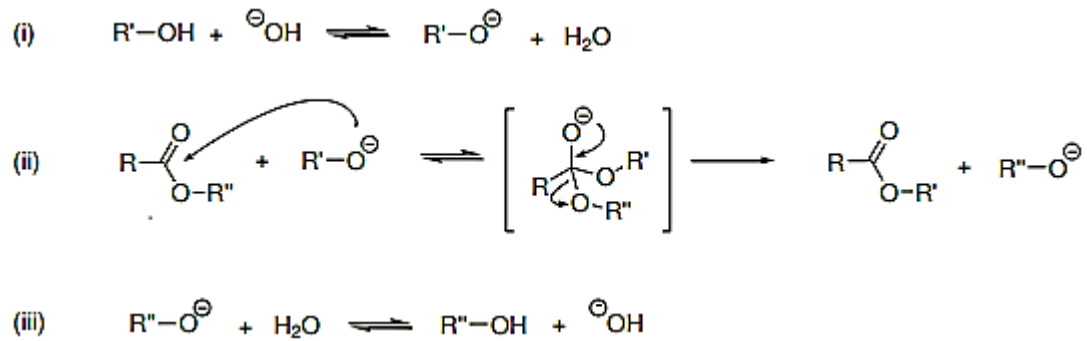
A reversibilidade da reação exige que um excesso de álcool seja aplicado para que o equilíbrio seja deslocado no sentido da formação dos produtos, geralmente uma razão molar metanol para óleo de 6:1. (Meher *et al.*, 2006).



**Figura 5.** Etapas reacionais da transesterificação de triglicerídeos com metanol.

Fonte: Adaptado de Casas *et al.*, 2013.

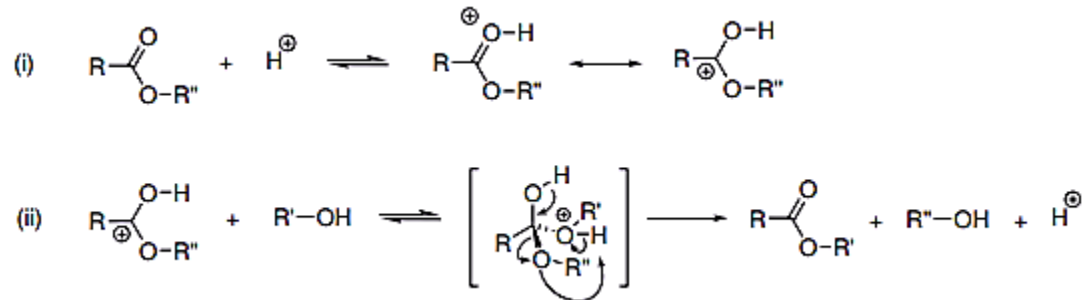
A presença de catalisadores ácidos ou básicos acelera a conversão a ésteres, mas a reação é mais rápida quando catalisada por bases. Catalisadores alcalinos permitem o uso de condições moderadas de reação em menores tempos de reação para obter rendimentos satisfatórios, enquanto catalisadores ácidos possuem menores taxas de conversão, requerendo temperaturas acima de  $100^\circ\text{C}$  e mais de 3 horas para completar a reação, e podem causar problemas de corrosão dos equipamentos industriais (Meher *et al.*, 2006; Meneghetti *et al.*, 2013). As Figs. 6 e 7 apresentam os mecanismos de reação de transesterificação em meios básico e ácido, respectivamente.



**Figura 6.** Mecanismo de transesterificação de triglicerídeos em meio alcalino.

Fonte: Meneghetti *et al.*, 2013.

Na transesterificação alcalina, as carbonilas dos acilglicerídeos sofrem ataques nucleofílicos do alcóxido formado da reação do álcool com a base de Bronsted, formando um intermediário tetraédrico que, a partir de um rearranjo, formam um éster e outro alcóxido. Após a desprotonação do ácido conjugado da base, o alcóxido regenera a base de partida. Isso ocorre até que todos os acilglicerídeos sejam convertidos a ésteres alquílicos e glicerol.



**Figura 7.** Mecanismo de transesterificação em meio ácido.

Fonte: Meneghetti *et al.*, 2013.

Na transesterificação em meio ácido, uma carbonila de um triacilglicerídeos sofre um ataque eletrofílico do  $H^+$ , formando um carbocátion, que sofre um ataque nucleofílico de uma molécula de álcool, formando o intermediário tetraédrico que, a partir de um rearranjo forma um diacilglicerídeo e um éster com concomitante regeneração da espécie  $H^+$ . O mesmo ocorre para formação de monoacilglicerídeos e glicerol.

A escolha do catalisador depende do teor de AGLs e de água presentes na matéria-prima. Se o teor de AGLs exceder 2%, catalisadores básicos não são indicados, porque ocorre o

favorecimento da reação de saponificação, em que o AGL reage com o catalisador básico, formando sabão e água. Além do consumo de catalisador nessa reação reduzir a atividade catalítica e, conseqüentemente, o rendimento de ésteres, ocorre a formação de emulsões, que dificultam a separação do glicerol ao fim das reações. Da mesma forma, a água presente na matéria-prima ou resultante da reação de saponificação também diminui o rendimento, já que hidrolisa os ésteres presentes, levando a formação de AGLs e, conseqüente, saponificação (Campanelli *et al.*, 2010; Meneghetti *et al.*, 2013; Saka e Isayama, 2009; Souza *et al.*, 2016).

Para matérias-primas com elevado teor de AGLs, aplica-se muitas vezes o uso combinado de processos, por exemplo esterificação ácida seguida de transesterificação alcalina, em que primeiro ocorre a esterificação dos AGLs na presença de catalisadores ácidos, em seguida a transesterificação dos triglicerídeos com catalisadores básicos, ou ainda a hidroesterificação, em que ocorre a hidrólise dos triglicerídeos seguida da esterificação dos AGLs formados. Outra alternativa é o uso de catalisadores heterogêneos, que podem conter em sua estrutura sítios ácidos e básicos (Cordeiro *et al.*, 2011; Meneghetti *et al.*, 2013).

A transesterificação alcalina é, industrialmente, o processo mais aplicado à produção de biodiesel, por apresentar altas taxas de conversão para matérias-primas com baixos teores de AGLs e água, contudo, requer etapas de purificação dos ésteres, separação dos reagentes não reagidos e do glicerol e recuperação do catalisador, normalmente homogêneo. Apesar da insensibilidade a presença de AGLs nas matérias-primas, a transesterificação ácida é pouco aplicada devido a baixa atividade destes catalisadores, que requerem maiores pressões, temperaturas, razões molares solvente para óleo e concentração de catalisador, para atingir taxas de reação adequadas (Campanelli *et al.*, 2010; Cordeiro *et al.*, 2011).

A transesterificação enzimática tem sido amplamente estudada como uma alternativa ao uso de catalisadores homogêneos, já que as lipases são mais fáceis de serem recuperadas após a reação, entretanto, elas são desnaturadas por álcoois de cadeia curta e o glicerol formado após a reação é facilmente adsorvido a sua superfície reduzindo o rendimento de ésteres. Outra alternativa é a transesterificação sob condições supercríticas, que evita a utilização de catalisadores e os produtos são obtidos praticamente puros, contudo requer condições mais severas de temperatura e pressão, aumentando o consumo energético do processo (Cordeiro *et al.*, 2011; Melero *et al.*, 2009).

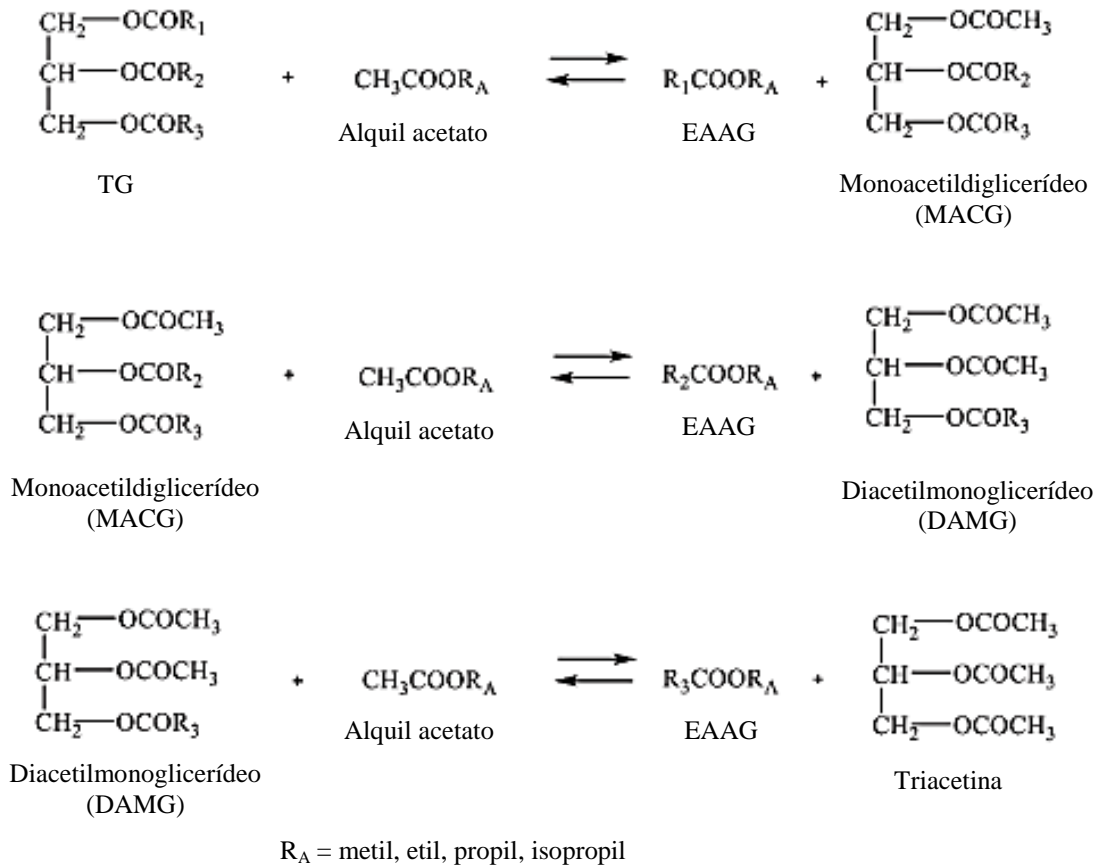
O aumento da produção de biodiesel através da transesterificação tem levado a uma super produção de glicerol, já que para cada 90 m<sup>3</sup> de biodiesel produzidos a partir da transesterificação, aproximadamente 10 m<sup>3</sup> de glicerol são gerados. Apesar da ampla aplicabilidade deste subproduto em indústrias de cosméticos, sabões, medicamentos, entre outras, o mercado não consegue absorver a grande produção, levando a sua desvalorização, que aliada aos altos custos de purificação o tornam ainda menos atrativo (Gonçalves *et al.*, 2008; Saka e Isayama, 2009; Tan *et al.*, 2010).

#### **2.4. Interesterificação**

O excesso de produção de glicerol oriundo da reação de transesterificação com álcoois aliado aos altos custos das etapas de separação e purificação bem como a grande geração de efluentes deste processo, tem incentivado pesquisas por novas rotas de produção de biodiesel. Neste contexto, a substituição do álcool por ésteres carboxilados como dialquil carbonatos e alquil acetatos tem sido investigada. Entre os compostos mais estudados estão dimetil carbonato e acetato de metila, que por possuírem menores cadeias alquílicas apresentam maiores taxas de reação. O acetato de metila possui maior tolerância ao teor de água na matéria-prima, quando comparado ao dimetil carbonato, e leva a formação de triacetina como subproduto ao invés de glicerol dicarbonato (Marx, 2016).

A reação entre triglicerídeos e alquil acetatos é chamada interesterificação e consiste em três reações consecutivas e reversíveis, onde os triglicerídeos são convertidos a monoacetildiglicerídeos, depois a diacetilmonoglicerídeos e, por fim, a triacetil glicerol (triacetina). Ao final de cada etapa é produzida uma molécula de éster alquílico de ácido graxo e ao final da reação são obtidas três moléculas de ésteres alquílicos de ácidos graxos e uma molécula de triacetina a partir de uma molécula de triglicerídeo e três moléculas de alquil acetato. A Fig. 8 apresenta as três etapas da reação de interesterificação.

A miscibilidade dos reagentes torna a reação altamente reversível, exigindo uma maior razão molar acetato de metila:óleo para que o equilíbrio seja deslocado no sentido da formação dos produtos (Casas *et al.*, 2013a).



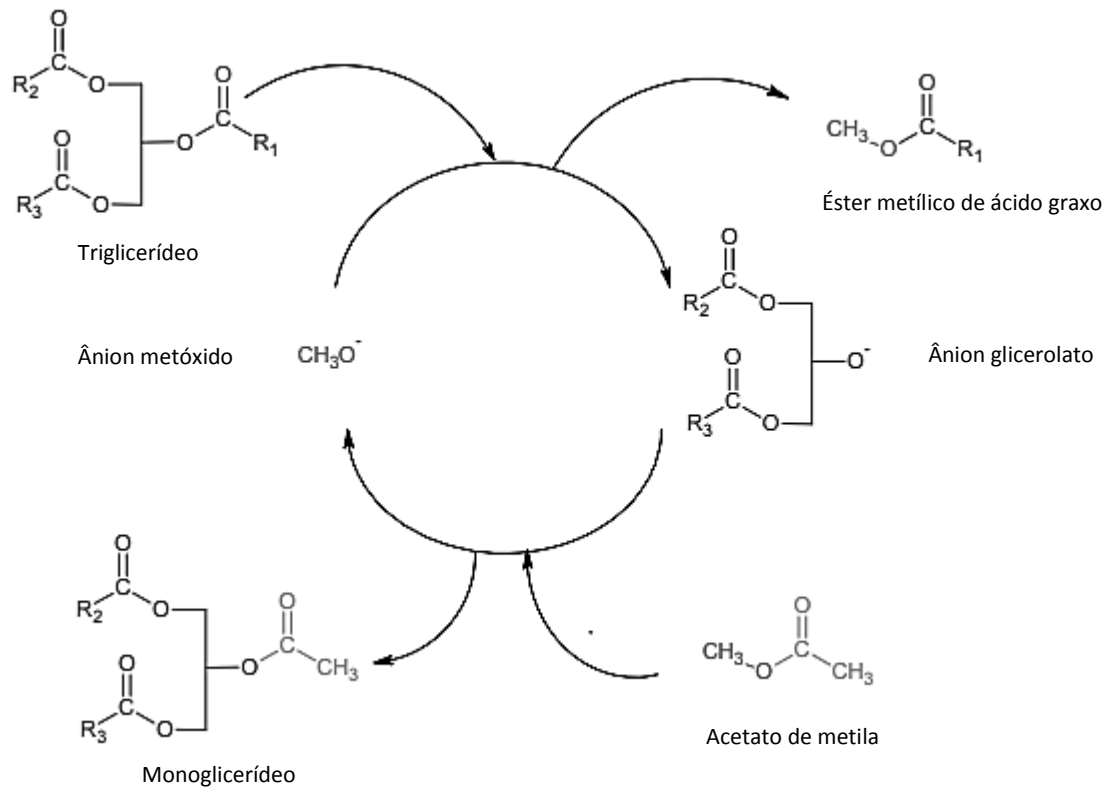
**Figura 8.** Etapas reacionais da reação de interesterificação de triglicerídeos com alquil acetatos.

Fonte: Adaptado de Sustere *et al.*, 2016.

Xu e colaboradores (2005) estudaram a interesterificação enzimática de óleo de soja com acetato de metila e concluíram que a etapa limitante da reação global é a conversão de triglicerídeos a monoacetildiglicerídeos. Já Casas e colaboradores (2011b) estudaram a interesterificação de óleo de girassol com acetato de metila utilizando metóxido de potássio metanólico como catalisador e concluíram que a reação segue uma cinética de segunda ordem, como a transesterificação, e a etapa limitante é a conversão de diacetilmonoglicerídeos a triacetina, e mesmo razões molares de acetato de metila para óleo de 100:1 não seriam suficientes para eliminar os diacetilmonoglicerídeos (Casas *et al.*, 2011b).

A reação de interesterificação pode ser vista como um par de reações de transesterificação, onde um triglicerídeo reage com um ânion metóxido para produzir um éster metílico de ácido graxo e um ânion glicerolato, que reage com um acetato de metila produzindo

outro ânion metóxido e uma molécula de monoacetildiglicerídeo (Casas *et al.*, 2013a, 2011a), conforme apresentado na Fig. 9.



**Figura 9.** Insteresterificação como um par de reações de transesterificação.

Fonte: Adaptado de Casas *et al.*, 2013.

A principal vantagem do uso de acetato de metila ao invés de metanol é a formação de triacetina, que possui um maior valor agregado que o glicerol. A triacetina é usada principalmente como plastificante e agente de gelatinização em polímeros e explosivos e como aditivo em tabaco, compostos farmacêuticos e cosméticos (Maddikeri *et al.*, 2013). Além disso, este composto é considerado um aditivo ao biodiesel, devido a sua miscibilidade com os ésteres alquílicos mesmo em temperatura ambiente e pressão atmosférica (Goembira e Saka, 2013). Esta mistura melhora propriedades do biodiesel como viscosidade, estabilidade de oxidação e ponto de entupimento a frio (Saka e Isayama, 2009). A adição de até 10% de triacetina ao biodiesel não afeta a qualidade final deste combustível e o mantém dentro dos padrões exigidos pela norma EN 14214, enquanto que considerando os padrões exigidos pela ASTM D6751 não há limite máximo de adição (Casas *et al.*, 2010).

Por ser miscível e considerada um aditivo, a triacetina não precisa ser removida da mistura reacional, dessa forma o processo não requer etapa de separação nem de purificação, levando a uma redução nos custos finais. Além disso, quando a triacetina é incluída na formulação do biodiesel a quantidade final de biocombustível obtida a partir de triglicerídeos aumenta (Sustere *et al.*, 2016). Dessa forma, como um componente ativo do biodiesel, de acordo com a estequiometria da reação e considerando que o rendimento total é dado pela Equação 1, o rendimento máximo teórico é de 125%, superior ao rendimento máximo convencional de 100% (Campanelli *et al.*, 2010; Saka e Isayama, 2009).

$$Y_{total} = 100 \times \frac{M_P}{M_O} \quad (1)$$

Onde  $M_P$  é a massa de EMAGs e triacetina na amostra e  $M_O$  é a massa de óleo alimentada.

A interesterificação aplicada à produção de biodiesel tem sido mais estudada na presença de enzimas ou sob condições supercríticas (Casas *et al.*, 2011a). A maioria dos estudos sobre interesterificação com catalisadores químicos está associada a uma reação de troca de ésteres de triglicerídeos na indústria de óleos e graxas para melhorar seu comportamento térmico, microestrutura, polimorfismo e propriedades de cristalização (Casas *et al.*, 2013a).

A interesterificação enzimática pode ocorrer sob condições moderadas de reação, de forma que não ocorra a perda de atividade da enzima, e o acetato de metila não causa a sua desativação, contudo, apesar de atingir altas conversões, requer longos tempos de reação. Xu e colaboradores (2005) pioneiramente estudaram a interesterificação enzimática de óleo de soja com acetato de metila e altas conversões foram obtidas em aproximadamente 10 horas de reação. Usai e colaboradores (2010) testaram diferentes enzimas na reação entre tributirina e acetato de metila e entre óleo de oliva e acetato de metila e altos rendimentos foram obtidos para algumas enzimas apenas com 96 horas de reação. Além dos altos custos de produção, há a dificuldade de aumento de escala desse processo, devido à necessidade do controle rigoroso dos parâmetros e inerente lentidão da reação (Maddikeri *et al.*, 2013).

A interesterificação supercrítica tem sido amplamente estudada, pois o acetato de metila ( $T_c = 234 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $P_c = 4,7 \text{ MPa}$ ) possui pontos críticos mais baixos que o metanol ( $T_c = 239,5 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $P_c = 8,1 \text{ MPa}$ ). Contudo, a taxa de reação da interesterificação supercrítica é mais lenta quando



comparada a transesterificação supercrítica, exigindo o uso de condições mais severas (aproximadamente 350 °C e 20 MPa), que podem levar a decomposição dos produtos se aplicadas por um longo tempo de reação (Casas *et al.*, 2013a; Marx, 2016).

Saka e colaboradores (2009) investigaram a conversão de óleo de canola a ésteres metílicos e triacetina, utilizando acetato de metila supercrítico a 350 °C e 20 MPa, com razão molar acetato de metila para óleo de canola de 42:1 e obtiveram rendimento de 105% de EMAGs e triacetina em 45 minutos de reação. Doná e colaboradores (2013) estudaram a interesterificação de óleo de soja e óleo de macaúba com acetato de metila supercrítico e obtiveram rendimento de 44% para o óleo de soja a 350 °C, 20 MPa, com razão molar acetato de metila para óleo de 60:1 e 45 minutos de reação, enquanto para o óleo de macaúba em 45 min, a 325 °C, 20 MPa e razão mássica de acetato de metila para óleo de 5:1 foram obtidos 83% de rendimento. Contudo, nessas condições, para o óleo de soja foi observada uma decomposição de 48%, enquanto para o óleo de macaúba foi observada uma decomposição de 17%.

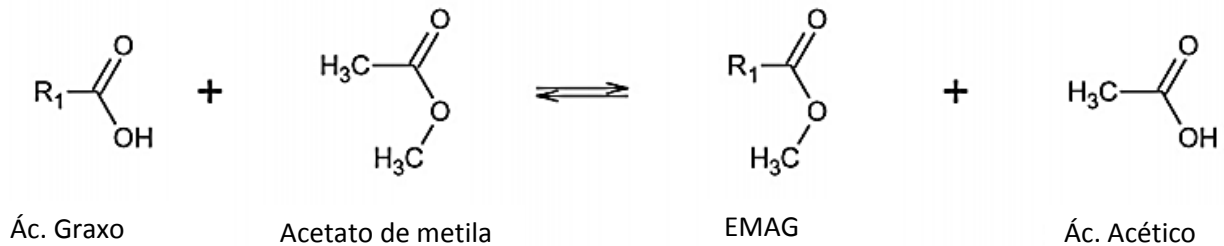
A interesterificação química, apesar de não ter sido ainda amplamente estudada, tende a apresentar menores custos operacionais que a enzimática e a supercrítica e pode ser realizada em menores tempos de reação e sob condições de reação mais brandas (Casas *et al.*, 2011a). A maioria dos trabalhos publicados utiliza os mesmos catalisadores básicos utilizados nas reações de transesterificação (Casas *et al.*, 2013b).

Casas e colaboradores (2011a) em seus estudos sobre interesterificação de óleo de girassol com acetato de metila usaram metóxido de potássio, hidróxido de potássio e polietilenoglicol complexado com potássio (PEGK) como catalisadores. Os melhores resultados foram observados para metóxido de potássio, com a reação ocorrendo a 50 °C, utilizando razão molar acetato de metila para óleo de 50:1 e razão molar catalisador para óleo de 0,2:1, em que os rendimentos de 76,7% de EMAGs e 17,2% de triacetina foram obtidos em 15 minutos. Contudo, a ausência de álcool como reagente implica que o catalisador é parcialmente solúvel na mistura reacional, desta forma os autores concluíram que a etapa limitante da reação é a dissolução do catalisador no meio reacional e investigaram o uso de metóxido de potássio metanólico em uma publicação posterior (2011b). O uso de metóxido de potássio metanólico melhorou a taxa de reação comparada ao uso de metóxido de potássio sólido e a etapa limitante passou a ser a conversão de diacetilmonoglicerídeos a triacetina.

Da mesma forma que na transesterificação, os parâmetros que afetam a reação de interesterificação são temperatura, pressão, razão molar acetato de metila para óleo, tipo e massa de catalisador, tempo de reação e impurezas presentes na matéria-prima (Marx, 2016).

#### 2.4.1. Esterificação de ácidos graxos livres

Ácidos graxos livres presentes nas matérias-primas também reagem com os solventes das reações de transesterificação e interesterificação, como uma reação paralela de esterificação. A reação de AGLs com metanol leva a formação de ésteres metílicos de ácidos graxos e água, enquanto a reação com acetato de metila leva a formação de ésteres metílicos e ácido acético, melhorando o rendimento de FAME ao invés de promover a saponificação (Marx, 2016). A reação de esterificação de AGLs com acetato de metila está apresentada na Fig. 10.



**Figura 10.** Reação de esterificação de AGL com acetato de metila.

Fonte: Adaptado de Marx, 2016.

Saka e Isayama (2009) estudaram a reação de ácido oleico com acetato de metila supercrítico a 350 °C e 20 MPa, com razão molar acetato de metila para óleo de 42:1 e em 20 minutos de reação obtiveram 91% de rendimento de ésteres.

Outra consideração a ser feita a respeito desta reação é que o ácido acético formado neste processo também pode atuar como catalisador ácido na reação de interesterificação. Campanelli e colaboradores (2010) estudaram o efeito da adição de ácido acético na reação de interesterificação e concluíram que nos primeiros 50 minutos de reação o rendimento de FAME aumenta ligeiramente com a adição de ácido acético, o que pode ser explicado pela ação catalítica moderada deste ácido, e acima de 50 minutos o comportamento oposto é observado, o que pode ser explicado pela degradação térmica de FAME. Além disso, observaram que o ácido acético reduz ou retarda a degradação térmica da triacetina. A adição de 5% de ácido acético aumentou o

rendimento de FAME e triacetina de 103% para 106% e a adição de 10% de ácido acético não aumentou o rendimento final e resultou em excessiva degradação térmica.

## 2.5. Catalisadores heterogêneos

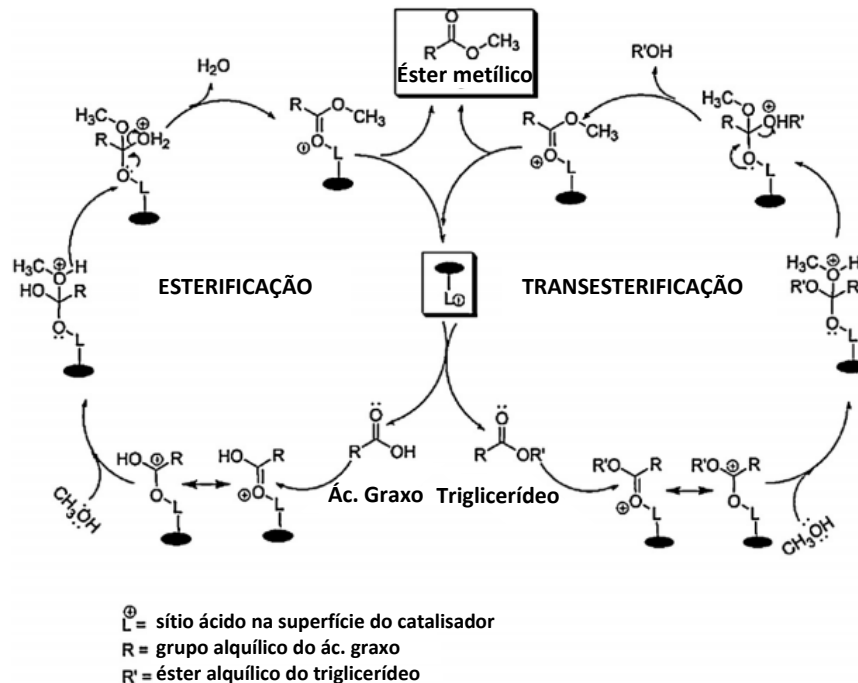
Catalisadores homogêneos estão associados a problemas que podem aumentar os custos operacionais como etapas de separação e geração de efluentes, já que neste método os reagentes, produtos e catalisador estão na fase líquida. O uso de catalisadores heterogêneos resulta em processos de separação mais simples e baratos, na redução da geração de efluentes e na redução de custos de energia e capital, além disso, os catalisadores não precisam ser continuamente carregados ao processo e podem ser facilmente reutilizados. Contudo, sistemas heterogêneos requerem altas pressões e temperaturas e altas razões de solvente para óleo quando comparados a sistemas homogêneos, já que a adsorção de reagentes e a dessorção de produtos na superfície do catalisador sólido é responsável por uma menor taxa de reação dos primeiros (Endalew *et al.*, 2011; Hara, 2009; Melero *et al.*, 2009).

Os catalisadores heterogêneos podem ser básicos, ácidos e enzimáticos. Catalisadores básicos heterogêneos e homogêneos possuem as mesmas restrições quanto às matérias-primas, sendo que altos teores de AGLs podem desativá-los. Catalisadores heterogêneos ácidos são de grande interesse na produção de biodiesel, pois podem promover a simultânea esterificação de ácidos graxos e a transesterificação de triglicerídeos, contribuindo para a redução de custos do processo, desde a possibilidade de uso de matérias-primas com maiores teores de AGLs e, portanto, mais baratas, até a redução de etapas do processo, gerando menos resíduos. Estudos sobre processos utilizando catalisadores heterogêneos ácidos mostram vantagens sobre os outros processos estudados, devido a maior taxa de retorno, menor investimento capital e a simplicidade do processo (Kansedo *et al.*, 2009; Kiss *et al.*, 2010; Melero *et al.*, 2009).

Economicamente, a utilização de catalisadores heterogêneos é mais vantajosa em termos de maior rendimento em biodiesel e obtenção de glicerina mais pura, menores custos com catalisadores e manutenção. A redução de custos operacionais é estimada em US\$ 59 por tonelada de biodiesel em relação ao processo homogêneo. O maior desafio para sua competitividade está no alto consumo energético. Estudos mostram que se os custos de energia forem menores que US\$ 85 por tonelada de biodiesel, o processo heterogêneo seria economicamente viável. Somado a isso estão os benefícios ambientais que incluem a ausência de ácidos fortes e de geração de efluentes na etapa de purificação (Kiss *et al.*, 2010).

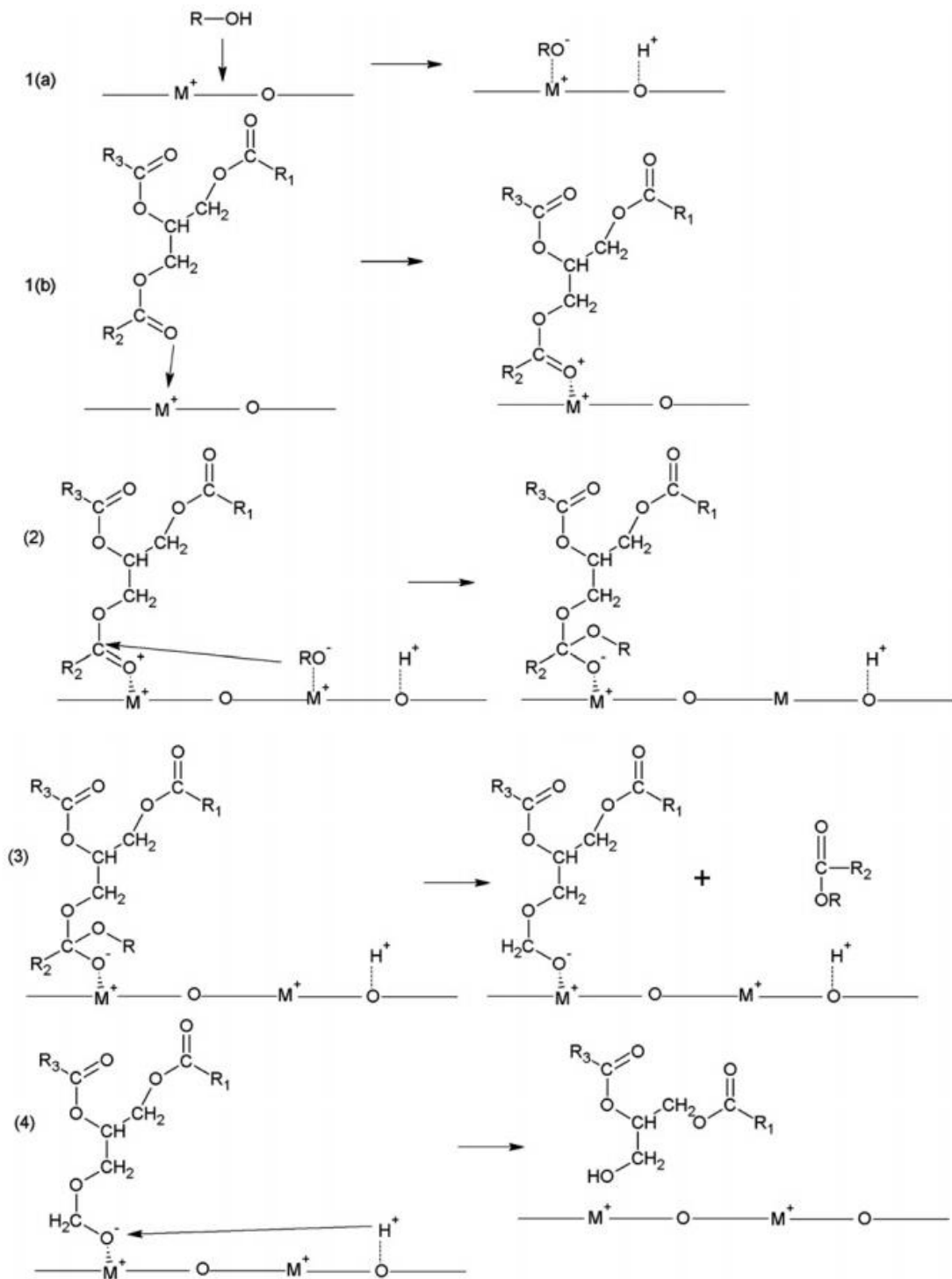
Catalisadores heterogêneos ácidos inorgânicos são amplamente utilizados para catalisar diversas reações por serem mais baratos e disponíveis, estáveis a altas temperaturas e pressões, terem maior durabilidade, poderem ser feitos sob medida e serem fáceis de recuperar. A desvantagem é a necessidade de altas temperaturas para preparação e modificação das fases ativas. Sítios ácidos de Bronsted e de Lewis são hábeis para catalisar a reação de esterificação (Melero *et al.*, 2009).

O mecanismo principal da catálise heterogênea é similar ao da homogênea para sistemas ácidos e básicos. A literatura falha em dar o mecanismo claro de como a reação acontece na superfície do catalisador. Duas hipóteses são consideradas: mecanismo de Eley-Rideal (sítio único) ou mecanismo de Langmuir-Hinshelwood (dois sítios). No primeiro a carboxila do triglicerídeo ou do ácido graxo é adsorvida ao sítio ativo do catalisador e protonizada para que um álcool na fase líquida a ataque (Fig. 11). No segundo, se aceita do ponto de vista químico que os dois reagentes (triglicerídeo ou ácido graxo e solvente) são adsorvidos aos sítios ativos do catalisador e a reação acontece com as espécies adsorvidas (Fig. 12) (Endalew *et al.*, 2011).



**Figura 11.** Mecanismo de Eley-Rideal para as reações de esterificação e transesterificação.

Fonte: Adaptado de Sani *et al.*, 2014.



**Figura 12.** Mecanismo de Langmuir-Hinshelwood para reação de transesterificação.

Fonte: Endalew *et al*, 2011.

A escolha do catalisador adequado leva em consideração a alta atividade e seletividade, tolerância à água e alta estabilidade e, também, devem ser baratos e ambientalmente corretos. A atividade e seletividade dos catalisadores dependem da quantidade e da força dos sítios ácidos e básicos. Para reações orgânicas como a transesterificação e interesterificação catalisadores com área superficial muito hidrofóbica são preferíveis, de forma que a água não interaja com os sítios ativos impedindo a adsorção de reagentes orgânicos (Lam *et al.*, 2010; Macario *et al.*, 2010).

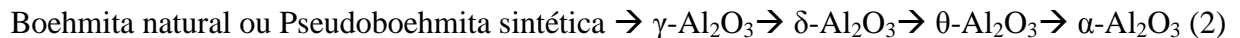
O uso de catalisadores heterogêneos em reações de interesterificação para obtenção de biodiesel ainda não tem sido amplamente estudado. Battistel e colaboradores (2011) investigaram o uso de catalisadores homogêneos e heterogêneos, ácidos e básicos na interesterificação de tributirina e acetato de metila e obtiveram rendimentos semelhantes para catalisadores homogêneos ácidos e básicos, sugerindo que a conversão final não depende do tipo de catalisador, mas é limitada pelas condições de equilíbrio. Por outro lado, catalisadores heterogêneos básicos apresentaram baixa atividade, enquanto os ácidos se mostraram tão ativos quanto os homogêneos básicos.

Catalisadores heterogêneos básicos não são muito empregados industrialmente na reação de transesterificação de triglicerídeos, existem poucos estudos relacionados ao seu uso em reatores contínuos de leito fixo já que a maioria envolve reatores batelada. O único processo heterogêneo industrial é baseado na tecnologia Esterfip-H desenvolvida pelo Instituto Francês de Petróleo, em que a transesterificação heterogênea ocorre utilizando óxidos mistos de zinco e alumínio, que promovem a reação sem perda de catalisador e obtém rendimentos de biodiesel próximos a 100% e glicerol com 98% de pureza, o que representa uma economia na etapa de purificação do glicerol comumente obtido pela transesterificação homogênea. Contudo, devido à basicidade, este processo possui restrições quanto aos teores de AGLs e água presentes na matéria-prima (Bournay *et al.*, 2005; Melero *et al.*, 2009).

Apesar da aplicação industrial incipiente, uma grande variedade de catalisadores tem sido estudada para transesterificação e esterificação de óleos vegetais, entre eles zeólitas, hidrotalcitas, óxidos, entre outros (Boey *et al.*, 2011; Brito *et al.*, 2007; Cordeiro *et al.*, 2011; Di Serio *et al.*, 2008; Marchetti *et al.*, 2007; Melero *et al.*, 2009). Da mesma forma que ocorre para interesterificação homogênea, os catalisadores heterogêneos a serem testados para esta nova reação devem ser os que apresentam resultados positivos para reações de transesterificação e esterificação.

### 2.5.1. Óxido de alumínio

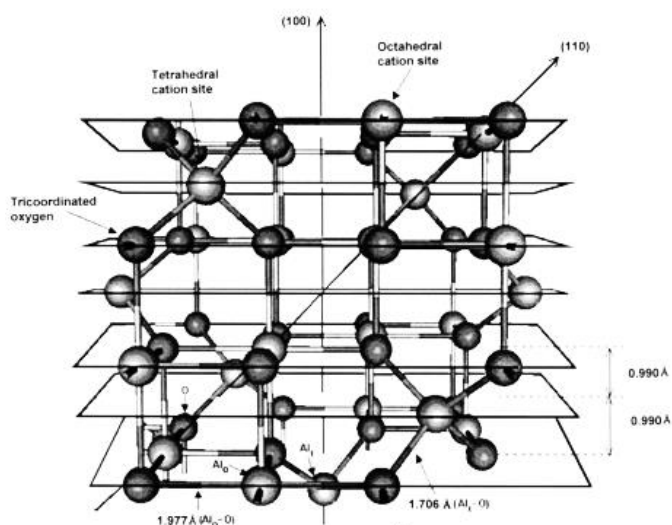
Óxidos de alumínio existem nas formas porosas  $\gamma$ -alumina e  $\eta$ -alumina e na forma não porosa  $\alpha$ -alumina, sendo caracterizados por possuírem baixa cristalinidade, alta estabilidade térmica e mecânica, alta área superficial, grandes tamanho e volume de poro (Zabeti *et al.*, 2009). São formados pela desidratação térmica de hidróxidos de alumínio e suas propriedades estão relacionadas ao grau de desidratação e desidroxilação dos precursores, dependendo da temperatura de calcinação (Chen *et al.*, 2008). A Equação 2 apresenta as fases de transição deste composto.



As aluminas de transição incluem uma série de formas metaestáveis, que existem em uma ampla faixa de temperatura, mas todas resultam em  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  se calcinadas a altas temperaturas. A forma de transição  $\gamma$ -alumina possui grande importância na indústria petroquímica e automotiva, podendo ser utilizada como catalisador e como suporte de catalisadores, permitindo a dispersão de vários tipos de fases ativas sobre sua superfície, e também tem aplicações como cerâmicas e adsorventes. Esta fase é obtida em temperaturas entre 350 e 1000 °C (Chen *et al.*, 2008; Lepot *et al.*, 2008; Trueba e Trasatti, 2005).

Óxido-hidróxido de alumínio,  $\text{AlOOH}$  (boehmita quando obtida naturalmente ou pseudoboehmita quando sintetizada) é comumente utilizado como material de partida (Chen *et al.*, 2008; Lepot *et al.*, 2008).

A Fig. 13 apresenta a célula unitária deste catalisador.



**Figura 13.** Célula unitária  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Fonte: (Trueba e Trasatti, 2005).

Este catalisador apresenta estrutura tipo espinélio cúbico, com cátions trivalentes de alumínio. A rede de oxigênio é formada por um empilhamento de camadas de oxigênio com átomos de Al ocupando sítios tetraédricos e octaédricos. Para satisfazer a estequiometria do catalisador, algumas posições da rede permanecem vazias. Os óxidos obtidos geralmente possuem área superficial menor que  $250 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  e volume de poro menor que  $0,50 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  (Trueba e Trasatti, 2005).

O método de preparação do catalisador tem um importante efeito sobre a estrutura produzida, a estabilidade oxidativa e as propriedades texturais. O método sol-gel é o mais utilizado para síntese do precursor pseudoboehmita. Lu e colaboradores (2009) sintetizaram  $\text{AlOOH}$  por este método, que consiste na hidrólise de nitrato de alumínio, seguida da precipitação com hidróxido de sódio e posterior lavagem com água até obtenção de um gel com pH neutro.

As diferenças estruturais se devem aos diferentes arranjos dos átomos de alumínio na estrutura, conferindo-lhes diferentes concentrações de sítios ativos. Os cátions metálicos e ânions óxidos presentes na superfície agem como ácidos e bases. Especialmente os óxidos de alumínio possuem tendência a adsorver cátions quando em soluções básicas e ânions quando em soluções ácidas. Durante o tratamento térmico, a perda de água superficial e estrutural origina sítios ácidos na sua superfície. A fase  $\gamma$ -alumina é uma das mais ácidas (Ros, 2012).



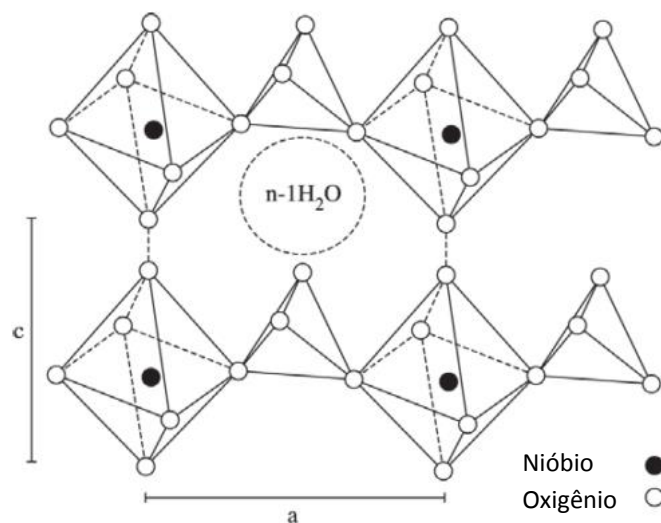
### 2.5.2. Catalisadores à base de nióbio

O Brasil é detentor das maiores reservas mundiais de nióbio, o que o coloca em posição vantajosa quanto aos mais variados usos deste composto. Catalisadores a base de nióbio tem ampla aplicação industrial, em reações de desidratação, hidratação, esterificação, hidrólise, condensação, alquilação, oxidação, entre outras (Tanabe e Okazaki, 1995). Vários estudos estão sendo conduzidos no sentido de verificar o seu potencial em reações de esterificação e transesterificação (Aranda *et al.*, 2009; Bassan *et al.*, 2013; Reguera *et al.*, 2004).

As características dos compostos de nióbio os permitem ser usados propriamente como catalisadores ou como suportes para outros compostos catalisadores. Pentóxido de nióbio hidratado, também chamado de ácido nióbico, e fosfato de nióbio possuem propriedades ácidas fortes que tornam o seu comportamento catalítico interessante.

O ácido nióbico apresenta elevada força ácida, correspondendo a 70% da força do ácido sulfúrico, quando calcinado a temperaturas até 300 °C. Possui sítios ácidos de Bronsted e Lewis e geralmente exibe alta atividade para reações ácidas com presença de água. Enquanto o fosfato de nióbio possui maior força ácida ainda, representando 90% da força do ácido sulfúrico. Comparando as propriedades texturais do ácido e fosfato de nióbio, possuem praticamente as mesmas áreas específicas, com diferenças nos volumes e diâmetros de poros. (Sun *et al.*, 2007; Tanabe, 2003; Ziolk, 2003).

A Fig. 14 apresenta a estrutura o fosfato de nióbio.



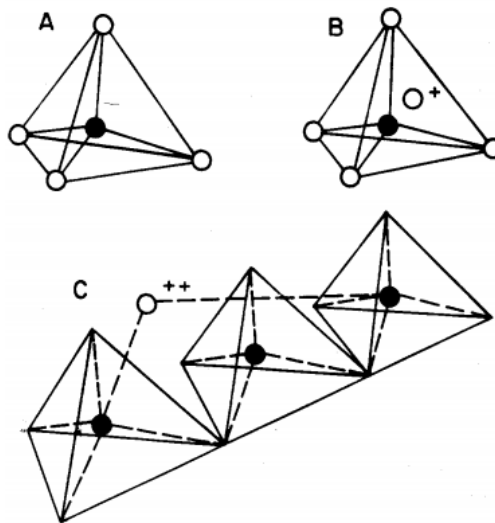
**Figura 14.** Estrutura fosfato de nióbio.

Fonte: Reguera *et al.*, 2004.

O fosfato de nióbio possui estrutura lamelar, formada por camadas octaédricas ( $\text{NbO}_6$ ) conectadas por tetraedros ( $\text{PO}_4$ ), o que lhe confere maiores volumes de poro e diâmetros de poros comparando ao ácido nióbico, que não possui os tetraedros. Os terminais P-OH e Nb-OH coexistem na superfície, sendo os primeiros ácidos de Bronsted mais fortes que os segundos. A força ácida de Lewis é atribuída aos sítios  $\text{Nb}^{+5}$  insaturados (Reguera *et al.*, 2004; Ziolk, 2003).

### 2.5.3. Zeólitas

Zeólitas são estruturas sólidas cristalinas tridimensionais contendo átomos tetraedricamente coordenados do tipo  $\text{TO}_4$  ( $\text{T}=\text{Si}$ ,  $\text{Al}$ ,  $\text{B}$ ,  $\text{Ge}$ ,  $\text{Fe}...$ ) unidos uns aos outros nos vértices através de átomos de oxigênio não compartilhados, geralmente contendo alcalinos e alcalinos terrosos como contraíons (Braga e Morgon, 2007; Cordeiro *et al.*, 2011; Luz, 1995). A unidade celular básica de uma zeólita está apresentada nas Figs. 15A e 15B, em que átomos de Si e Al encontram-se no centro do tetraedro. Se um átomo de Al substituir um de Si, é necessário um íon positivo para manter o balanceamento de carga (Fig. 15C).

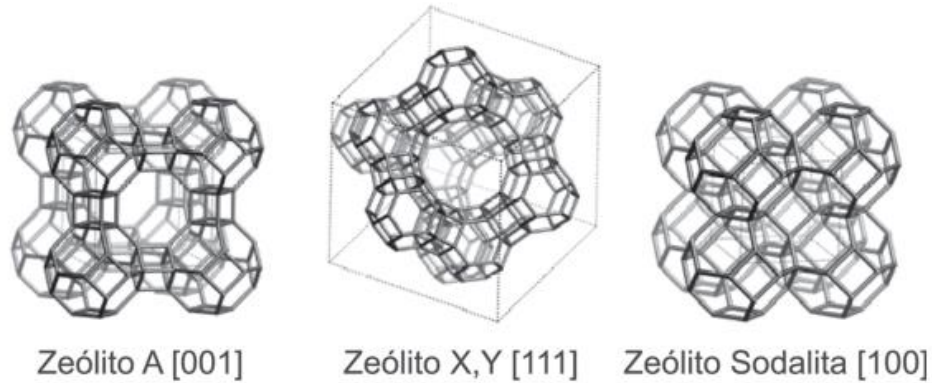


**Figura 15.** Unidade celular básica de zeólitas.

Fonte: Luz, 1995.

A rede cristalina é formada, então por unidades primárias (básicas), que são os tetraedros  $\text{TO}_4$ , por unidades secundárias, que tem até 16 vértices, e por unidades terciárias, que são

combinações das secundárias. A Fig. 16 apresenta as unidades terciárias que podem ser usadas como precursores na síntese de zeólitas.



**Figura 16.** Unidades terciárias de zeólitas.

Fonte: (Braga e Morgon, 2007)

Estes catalisadores apresentam canais e cavidades interconectadas, onde estão os íons de compensação, moléculas de água e sais. Essa estrutura microporosa é responsável pela grande superfície interna da zeólita e permite adsorção seletiva de moléculas e íons iguais ou menores que sua abertura de poro, sendo, por isso, chamadas peneiras moleculares (Braga e Morgon, 2007; Luz, 1995).

A estrutura das zeólitas lhes confere propriedades importantes para os processos industriais como alto grau de hidratação, baixa densidade e grande volume de vazios quando desidratada, estabilidade da estrutura quando desidratada, propriedades de troca catiônica, canais uniformes, condutividade elétrica, adsorção de gases e vapores e propriedades catalíticas (Braga e Morgon, 2007).

Como catalisadores sólidos inorgânicos, as zeólitas são aplicadas a produção de compostos orgânicos, como ésteres. Zeólitas estão se tornando os catalisadores mais utilizados industrialmente, por serem facilmente sintetizadas através de processos baratos e ambientalmente corretos, por possuírem grande área superficial e características seletivas, que podem ser direcionadas a diversos processos.

As zeólitas podem ser encontradas na natureza, formadas a partir da precipitação de fluidos contidos nos poros ou pela alteração de vidros vulcânicos, ou podem ser sintetizadas através do processo hidrogel ou do processo de conversão do caulim a partir da sua desidratação.

O processo hidrogel comumente utilizado consiste na cristalização controlada de um gel alumossilicato (gel de síntese) preparado a partir de aluminato, silicato e solução de hidróxido de sódio. Os fatores que afetam a estrutura de formação das zeólitas são a temperatura e tempo de cristalização, a relação sílica-alumina (SAR – *silica-aluminum ratio*) e o tipo de cátion presente (Luz, 1995).

Estes catalisadores podem ser sintetizados para atingir objetivos bem específicos, isso porque diferentes propriedades podem ser obtidas de acordo com a estrutura, a SAR, o tamanho de poro e a densidade. A força ácida pode ser controlada mudando a estrutura de aluminossilicatos, através da relação SAR, quanto menor esta razão maior a acidez e maior a atividade catalítica e quanto maior a razão, menor a acidez. A atividade das zeólitas depende do método de preparação, da polaridade, forma e tamanho do substrato e das condições reacionais, já que altas temperaturas favorecem altas atividades (Endalew *et al.*, 2011; Lam *et al.*, 2010).

As zeólitas sintéticas (X e Y) foram introduzidas industrialmente no craqueamento do óleo cru, proporcionando obtenção de gasolina em larga escala e de boa qualidade. O uso de zeólitas ácidas em reações de transesterificação e esterificação tem sido amplamente investigado (Aranda *et al.*, 2009; Brito *et al.*, 2007; Noiroj *et al.*, 2009). As zeólitas mais aplicadas a essas reações são HZSM5, H $\beta$ , HUSY e HY.

O maior problema do uso de zeólitas em reações orgânicas é o pequeno tamanho de poro, que limita a difusão dos reagentes e produtos para dentro ou fora do sítio catalítico. No caso da transesterificação, a taxa de reação é baixa porque o volume da molécula de triglicerídeo é maior que o diâmetro do poro e não consegue acessar os sítios ácidos localizados em sua maioria no interior do poro. Além disso, zeólitas possuem poucos sítios ácidos na parte externa, o que resulta em fraca força ácida na superfície externa, onde os triglicerídeos tem acesso. Como a molécula de AGL é menor, consegue acessar o interior dos poros, que possui mais sítios ácidos e, por isso, as taxas de reação para a esterificação são maiores. O aumento do tamanho do poro pode ser realizado aumentando a SAR, contudo, isso diminuiria a força ácida dos sítios e continuaria com baixas taxas de reação.

Apesar da presença de poucos sítios ácidos na superfície externa da zeólita resultar em menores taxas de reação para a transesterificação, a presença de muitos sítios ácidos na superfície pode causar a desativação do catalisador por formação de coque ou por formação de subprodutos indesejados (Aranda *et al.*, 2009; Endalew *et al.*, 2011; Lam *et al.*, 2010; Melero *et al.*, 2009).

### 3. ARTIGO 1–EFFICIENCY OF HETEROGENEOUS CATALYSTS IN INTERESTERIFICATION REACTION FROM MACAW OIL AND METHYL ACETATE

Jéssica dos Santos Ribeiro<sup>1</sup>, Dian Celante<sup>1</sup>, Santhiago Scherer Simões<sup>1</sup>, Mariana Moro Bassaco<sup>1</sup>,  
Camila da Silva<sup>2</sup> e Fernanda de Castilhos<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Chemical Engineering Department, Federal University of Santa Maria, Santa Maria, Brazil

<sup>2</sup>Department of Technology, State University of Maringá, Umuarama, Paraná, Brazil

**ABSTRACT** – Heterogeneous catalysts (niobium phosphate, niobium oxide,  $\gamma$ -alumina and zeolite HY) have been evaluated in interesterification reaction of macaw oil with methyl acetate, to produce fatty acid methyl esters (FAME) and triacetin. The reaction was conducted with a methyl acetate to oil molar ratio of 30:1, 5 wt% of catalyst and 250°C. All the catalysts, except zeolite HY, exhibited good catalytic activity, and the most suitable one was  $\gamma$ -alumina, that reached a FAME and triacetin content of 54.07 wt% in 2 hours, which considering the maximum oil convertibility of 61.6 wt%, corresponds to a 87.78 wt% conversion efficiency. The effect of reaction time was studied for this catalyst and it was observed that one hour of reaction was enough to reach 52.49 wt% of FAME and triacetin content, corresponding to 85.21 wt% of conversion efficiency. Catalyst can be reused for at least 5 cycles without great activity loss.

**KEYWORDS:** alumina, triacetin, methyl esters, biodiesel, niobium

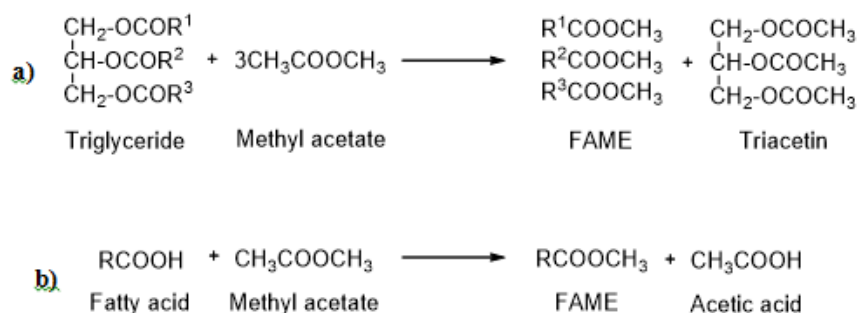
#### 1. Introduction

Biodiesel is a mixture of alkyl esters of fatty acids, derived from vegetable oils, animal fats or waste oil [1]. Physicochemically similar to diesel, biodiesel is the focus of new research in recent years due to the depletion of fossil fuel reserves, increasing energy demand [2] and concern with the increasing of greenhouse gases concentration in the atmosphere [3].

Conventionally produced by transesterification of triglycerides with alcohols (mainly methanol) in the presence of basic catalysts, this technology is sensitive to free fatty acids (FFA) content in the feedstock. FFAs consume the basic catalyst, reducing the rate of reaction and difficulting separation of fatty acids methyl esters (FAME) and glycerol [4]. Another

disadvantage of this method is the formation of glycerol, which requires subsequent separation and purification steps and is undervalued in the world market due to large supply, derived from biodiesel production [5].

In this context, Saka [6] proposed to replace methanol used in the transesterification for methyl acetate in a reaction called interesterification, shown in Fig. 1a. This reaction produces triacetin as a byproduct, which has higher added value, it is soluble in biodiesel and it is considered an additive, improving biodiesel characteristics [7]. Additionally, FFAs in vegetable oil also reacts with methyl acetate through an esterification reaction, producing FAME and acetic acid (Fig. 1b). Catalytic action of acetic acid was studied by Campanelli et al [5] that suggested it has a moderate catalytic effect in biodiesel production and reduces the triacetin thermal degradation.



**Figure 1.** Scheme of interesterification (a) and esterification (b) reaction with methyl acetate (Saka and Isayama, 2009).

Interesterification reaction has been studied using mostly raw materials with low FFA content in the presence of basic homogeneous catalysts [8-10], enzymes [11,12] and without catalyst at supercritical conditions [1,5,13,14]. Homogeneous catalysts are reagent soluble, difficult to separate at the end of the process, unlike heterogeneous, that can easily be recovered and reused [15]. The enzymes, although they can also be reused, have a high cost and require specific conditions for reaction [8]. The use of supercritical fluids has been studied in the interesterification reaction; however, the high temperatures and pressure applied can cause degradation of biodiesel [14]. This way, the use of heterogeneous catalysts in interesterification arises as an alternative to reduce operating costs. Cheaper compared to enzymes, these catalysts

can allow the reaction occur under milder conditions of temperature and pressure, with easy separation of the catalyst at the end of reaction [8]. From the knowledge of the authors, interesterification reaction using heterogeneous catalyst has not been widely investigated. Some studies have been focused on ester interchange reaction of triglycerides to improve properties of fats and oils, like Xie and Chen [15] that studied the heterogeneous interesterification of edible oils using potassium-doped alumina to obtain zero trans fats. Related to biodiesel production, some studies were conducted using alkali methoxides, that become partially insoluble due to the lack of alcohol as reactant, changing reaction mixture from polar to non-polar [8,9,16]. Besides that, all of them studied reactions using oils with low FFA content.

In conventional production of biodiesel, two key factors affect the final cost: the cost of raw materials and the cost of processing (multi-stage). The use of heterogeneous catalysts in interesterification reaction would decrease the spending on catalyst separation step and purification stages of glycerol. To reduce the costs related to raw materials it could be used waste oils, animal fats and non-edible oils [17]. In this context, macaw (*Acrocomia aculeata*) is a potential source of raw material for biodiesel production [18]. Native plant of tropical America and abundant in the Brazilian cerrado, the macaw has an annual production capacity of 6.2 tons of oil per hectare, much higher than soybean, for example, which produces 500 liters of oil per hectare [19,20]. The high acidity and the presence of water, as a crude oil, suggests the interesterification of this oil using heterogeneous acid catalyst to be a suitable method to obtain biodiesel with low cost production and high yield.

The aim of this work was to study the performance of different heterogeneous catalysts in interesterification of macaw oil with methyl acetate, to produce FAME and triacetin. The influence of the reaction time in the methyl ester content and the reusability of the most suitable catalyst were also studied.

## **2. Materials and Methods**

### **2.1. Materials**

Alumina was synthesized using reagents purchased from Sigma-Aldrich. Zeolite Y in acid form was synthesized using reagents purchased from Sigma-Aldrich and silica extracted from rice husk donated by a local industry. Niobium oxide and niobium phosphate were kindly donated by Brazilian Company of Metallurgy and Mining (CBMM - Brazil). Macaw oil was

purchased from Cocal Brazil Company, and kept in a cool and dry place, protected from light, and filtered before using to remove beads coming from extraction process. The methyl acetate (99%) used in the interesterification reaction was purchased from Sigma-Aldrich as well as solvents, reagents and chromatographic standards.

## 2.2. Macaw oil characterization

Chemical composition of major fatty acids was determined by conversion of fatty acids to methyl esters as described by Hartman and Lago [21] and analysed in a gas chromatograph Shimadzu GCMS-2010, equipped with a flame ionization detector (FID) and Rtx-Wax capillary column (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm). The temperature program was set to 60 °C and then held for 2 minutes, the column was heated to 200 °C at a rate of 10 °C min<sup>-1</sup>, then it was heated again up to 240 °C and held for 7 minutes. Helium gas was used as carrier gas at flow rate of 1.53 ml min<sup>-1</sup>, with a split ratio of 1:60. Injector and detector temperatures were set at 250 °C. The fatty acids were identified by comparing the retention times of the sample peaks with those of FAME standards. Water content was quantified by Karl-Fischer titration and acid value was determined by titration according to AOCS Cd 3d-63 method [22].

Since crude vegetable oils could contain compounds not-convertible to alkyl esters, the maximum theoretical ester content in the final product may not correspond to 100 wt%. Determination of the maximum conversion to esters is defined as “Convertibility” [23]. All the fatty acids from macaw oil were converted to their corresponding alkyl esters according to Hartman and Lago [21] and analyzed in a Shimadzu gas chromatograph GCMS-2010 in the same conditions of fatty acid composition analysis. The convertibility was determined from the area percentage obtained from analysis using methyl heptadecanoate peak as internal standard. To evaluate the real efficiency of the process, conversion efficiency could be calculate according to Equation 1 [23].

$$\text{conversion efficiency (wt\%)} = \frac{\text{alkyl ester content}}{\text{convertibility}} \times 100 \quad (1)$$

## 2.3. Catalyst preparation

Alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) was synthesized by sol-gel process, from hydrolysis of aluminum nonahydrate nitrate, followed by precipitation with sodium hydroxide [24]. The resulting gel was



dried for 20 hours at 100°C, and calcined at 500°C, with heating rate of 2°C per minute for 2 hours, to obtain transition form  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. The Y zeolite in sodium form (NaY) was obtained by standard synthesis from IZA (International Zeolite Association). As silicon source extracted silica from rice husk ash was used and, as aluminum source, pseudoboehmite. The NaY crystals, dried in an oven at 110°C for 12 hours, were subjected to an ion exchange procedure with ammonium chloride solution to obtain Y zeolite in acid form (HY). The resulting solid was calcined at 550°C with a heating rate of 5 °C per minute for 6 hours. The niobium oxide (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) and the niobium phosphate (NbOPO<sub>4</sub>) donated were calcined at 300 °C at a heating rate of 10 °C per minute for 2 hours [25].

#### **2.4. Catalyst characterization**

The crystal structures were identified by X-ray diffraction (XRD) using Rigakudiffractometer (Miniflex 300) with Cu K $\alpha$  radiation ( $\lambda = 1.54051 \text{ \AA}$ ) and power supply with 30 kV and 10 mA. The scan was made between the angles 2 to 80° for  $\gamma$  - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2 to 50° for zeolites HY, 5 to 70° to NbOPO<sub>4</sub> and 10 to 70° for Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, with step of 0.03° for 1 second. Textural properties were determined by nitrogen adsorption-desorption at 77 K using Micromeritics equipment (Model ASAP 2020). Specific surface area (S) was determined by Brunauer, Emmett and Teller (BET) method and total pore volume (V<sub>p</sub>) by Barrett-Joyner-Halenda (BJH) method. Catalysts composition was confirmed with X-Ray Fluorescence (Bruker Tiger S8).

#### **2.5. Interesterification reaction**

The interesterification of macaw oil with methyl acetate using heterogeneous catalysts was carried out in a 500 ml batch reactor (PARR 4575), made of stainless steel, with temperature controller and pressure and rotation indicator. The reactor was charged with methyl acetate and macaw oil in a methyl acetate to oil molar ratio of 30:1 and 5% w/w of catalyst. Once closed, the stirring was switched on at about 600 rpm and a pressure of approximately 345 kPa was applied using nitrogen gas. The reaction time started when the reactor reached the temperature of 250°C. Then, after 2 hours the reactor was cooled and opened. A catalyst-free reaction was also performed to evaluate effectively the effect of the catalyst in the interesterification of macaw oil with methyl acetate. Catalyst was separated from the reaction mixture in centrifuge (FanemExcelsa Baby 206-R). Liquid phase were filtered using 0.45  $\mu\text{m}$  syringe filters to remove remaining particulates. A vacuum rotaevaporator (Buchi RII), at 100 °C for 1 hour, was used to

remove methyl acetate excess (boiling point 57 °C) and acetic acid content (boiling point 119 °C), from esterification of FFA [13].

Tukey test ( $p < 0.05$ ) through Statistica software (StatSoftInc) was used to statistically analyze content results. Reaction time effect was evaluated for the best catalyst to choose the batch conditions. Finally, to analyze its reusability, the most suitable catalyst was recovered, after interesterification reaction, by centrifugation and it was fed to the new run without any washing treatment [26]. This procedure was repeated for 5 cycles.

## 2.6. Analysis of FAME and triacetin

Products composition was analyzed by gas chromatography (GC). About 150 mg of sample were weighed and diluted in 10 ml of n-heptane in a volumetric flask. A sample of 1 ml of this solution was transferred to an analysis vial, to which was added 500  $\mu\text{L}$  of internal standard (methyl heptadecanoate) with concentration of 10000 ppm using pyridine as solvent. In a gas chromatograph (Shimadzu GCMS-QP2010) equipped with FID and ZB-5HT capillary column (15 m  $\times$  0.32 mm  $\times$  0.10  $\mu\text{m}$ ) was injected 1  $\mu\text{L}$  final solution for analysis. The initial temperature of the program was increased to 100 °C and then held for 2 minutes. After that, the column was heated to 160 °C at a rate of 15 °C  $\text{min}^{-1}$ , then it was heated again to 180 °C at a rate of 5 °C  $\text{min}^{-1}$  and finally it was heated to 250 °C at a rate of 15 °C  $\text{min}^{-1}$ , remaining for 2.33 min. Helium gas was used as carrier gas at flow rate of 1.35 ml  $\text{min}^{-1}$ , with a split ratio of 1:30. The temperatures of the injector and detector were set at 260 °C and 270 °C, respectively. FAME and triacetin peaks were identified by comparison with the relative retention times of FAME and triacetin standards.

The quantification of the components from the analysis was obtained by integrating the peak areas corresponding to FAME and corresponding to triacetin, based on the European standard EN 14103. The total percentage yield of FAME ( $Y_{FAME}$ ) and triacetin ( $Y_{Triacetin}$ ) can be expressed by Equation 2 and Equation 3, respectively [5].

$$Y_{FAME} = 100 \times \frac{FAME_s}{FAME_t} \quad (2)$$

$$Y_{Triacetin} = 100 \times \frac{Triacetin_s}{Triacetin_t} \quad (3)$$

Where  $FAME_s$  is the measured amount of FAME in the sample,  $FAME_t$  is the theoretical amount of FAME from initial oil content on basis of its fatty acid composition,  $Triacetin_s$  is the measured amount of triacetin in the sample and  $Triacetin_t$  is the theoretical amount of triacetin from initial oil content on basis of its fatty acid composition

Qualitative analysis of macaw oil and its FAME were done in a Shimadzu IRPrestige-21 Fourier transform infrared (FTIR) spectrophotometer, equipped with Pike Attenuated Total Reflectance (ATR) system. ATR-FTIR was recorded at room temperature from 4000 to 650  $\text{cm}^{-1}$  at a resolution of 1  $\text{cm}^{-1}$ . Each sample was spread uniformly through the ATR crystal and analyzed in duplicate. For each spectrum 45 scans were added before Fourier transformation and the backgrounds of the spectra were subtracted.

### 3. Results and discussion

#### 3.1. Macaw oil characterization

Chemical composition of major fatty acids, the acid value and the water content in the acquired macaw oil are shown in Table 1. The major fatty acid of macaw oil are oleic and palmitic acid and the oil presents a high acidity of  $123.85 \text{ mg KOH g}^{-1}$ , which would correspond to 62.35 wt% in oleic acid. These characteristics are similar to that presented by César et al [27], Del Rio et al [28] and Navarro-Diaz et al [29]. Convertibility achieved for macaw oil was  $61.6 \pm 1.41$  wt%, which means that a significant amount of compounds non-convertible to ester are present in this oil, as the results obtained by Navarro-Diaz et al [29], where different samples of macaw oil presented convertibility between 80 and 90 wt%.

**Table 1.** Chemical properties of macaw oil.

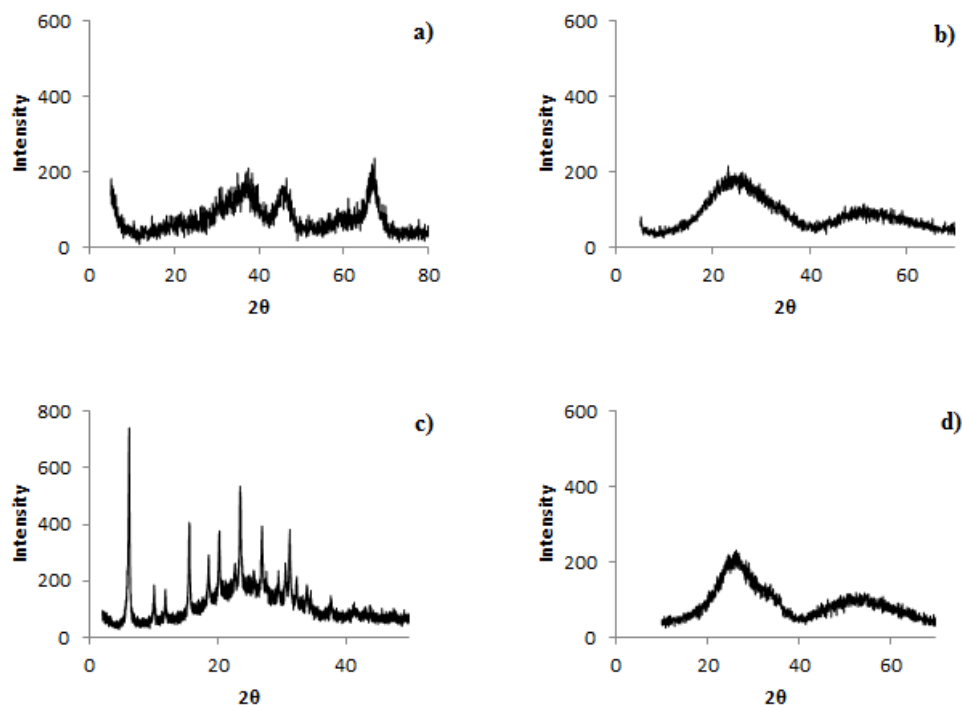
Property	Measured value
Acid value (mg KOH/g)	$123.85 \pm 0.2$
Water content (wt%)	$0.81 \pm 0.005$
Convertibility (wt%)	$61.6 \pm 1.41$
Fatty acid profile (wt%)	
Palmitic acid (C16:0)	$13.05 \pm 0.66$
Stearic acid (C18:0)	$2.37 \pm 0.06$
Oleic acid (C18:1)	$74.18 \pm 1.85$

Linoleic acid (C18:2)	$4.82 \pm 0.58$
Linolenic acid (C18:3)	$2.66 \pm 2.29$
Others	$2.92 \pm 1.61$

---

### 3.2. Catalyst characterization

Crystal structures identified through XRD are shown in Fig. 2 and catalyst textural properties are presented in Table 2. Catalysts structures were attained according to the literature. The  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> presented amorphous structure, with more intense peaks in  $2\theta = 37^\circ$ ,  $46^\circ$  e  $67^\circ$ , consistent with results presented by Samain et al [30]. Specific area of  $246.01 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  is slightly smaller than literature, of  $272.61 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  and pore volume of  $0.32 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  is higher than  $0.24 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  stated [30]. The NbOPO<sub>4</sub> and Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> presented amorphous structures, without diffraction peaks, consistent with the results of Bassan et al [31] and Reguera et al [32]. Specific area of NbOPO<sub>4</sub> was  $238.15 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , higher than that presented in literature of 165 and  $119 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , while specific area of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> was  $128.67 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , close to the reported one of  $115 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . Regarding to pore volume, NbOPO<sub>4</sub> presented a value equal to that related by Reguera et al [32] and higher than that reported by Bassan et al [31] of  $0.16 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  and Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> presented value higher than that reported ( $0.15 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ ). Differently of other catalysts, zeolite HY (SAR = 3.6) presented crystalline structure, with characteristic peaks in  $2\theta = 6.06^\circ$ ,  $9.96^\circ$ ,  $11.72^\circ$ ,  $15.48^\circ$ ,  $18.51^\circ$ ,  $20.14^\circ$ ,  $23.45^\circ$ ,  $26.76^\circ$  e  $31.16^\circ$ , consistent with diffractogram reported by Aranda et al [25]. Specific area and pore volume presented smaller values than that reported related to comercial zeolite HY, that are  $720 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  and  $0.2 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ .



**Figure 2.** XRD patterns of (a)  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , (b)  $\text{NbOPO}_4$ , (c) zeolite HY e (d)  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  catalysts.

**Table 2.** Textural properties of heterogeneous catalysts.

Catalyst	Measured		Literature		References
	S ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ )	$V_P$ ( $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ )	S ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ )	$V_P$ ( $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ )	
$\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$	246.01	0.32	272.61	0.24	Samain et al, 2014
$\text{NbOPO}_4$	238.15	0.31	165	0.16	Bassan et al, 2013
$\text{Nb}_2\text{O}_5$	128.67	0.21	115	0.15	Reguera et al, 2004
HY	359.24	0.03	720	0.20	Aranda et al, 2009

### 3.3. Effect of solid catalyst on FAME and triacetin content

FAME and triacetin contents obtained for different catalysts are listed in Table 3. Zeolite Y was not tested since from catalyst characterization it presented poor results. The best results were observed for  $\gamma$ -alumina and niobium phosphate, with 54.07 wt% and 53.55 wt% of total content. Considering the maximum convertibility of 61.6 wt%, these results correspond to 87.78 wt% and 86.93 wt% of conversion efficiency, respectively, and are statistically similar ( $p > 0.05$ ). Widely used as support for catalysts,  $\gamma$ -alumina has high specific area surface, large pore size and pore volume that are suitable to be used as proper catalyst for biodiesel synthesis [33]. The total FAME and triacetin content of 54.07 wt% reached with this catalyst confirms its potential for

ester production. In relation to niobium derived catalysts, the results in Table 3 show that the contents obtained were statistically different and also that niobium phosphate was superior compared to niobium oxide. In fact, Bassan et al [31] showed that niobium phosphate conversion gives better results when compared to niobium oxide, in esterification reactions, because of its higher number of surface sites. Besides the different FAME and triacetin contents from these catalysts, it can be pointed out that all of them were efficient for the interesterification/esterification reaction system, since catalyst-free reaction reached only 21.04% and 0.21% of FAME and triacetin content, respectively.

Partial FAME contents obtained in this work can be due to the slower kinetics of interesterification with methyl acetate compared to transesterification with methanol, and also due to the rate limiting step of interesterification is the conversion of diacetinmonoglycerides to triacetin [16]. Besides that, macaw oil used in this work is a very high acidity feedstock, as shown in Table 2, making relevant to highlight that the esterification reaction contributes to a lower yield of triacetin and thus, a moderate total content. Additionally, it is known, from the transesterification reaction results, that the basic catalysts are more active than acid ones used in this work [33].

From the results in Table 3, alumina and niobium phosphate reached the highest total content of FAME and triacetin, statistically superior than the other catalysts according to the Tukey test. However, between them, alumina attained a higher triacetin content. According to Casas et al [7], the influence of triacetin up to 10 wt% in biodiesel quality is acceptable to biodiesel reach the quality standards. Therefore,  $\gamma$ -alumina was chosen as the best catalyst to procedure further analysis.

**Table 3.** Reaction contents from interesterification of macaw oil and methyl acetate for different catalysts.

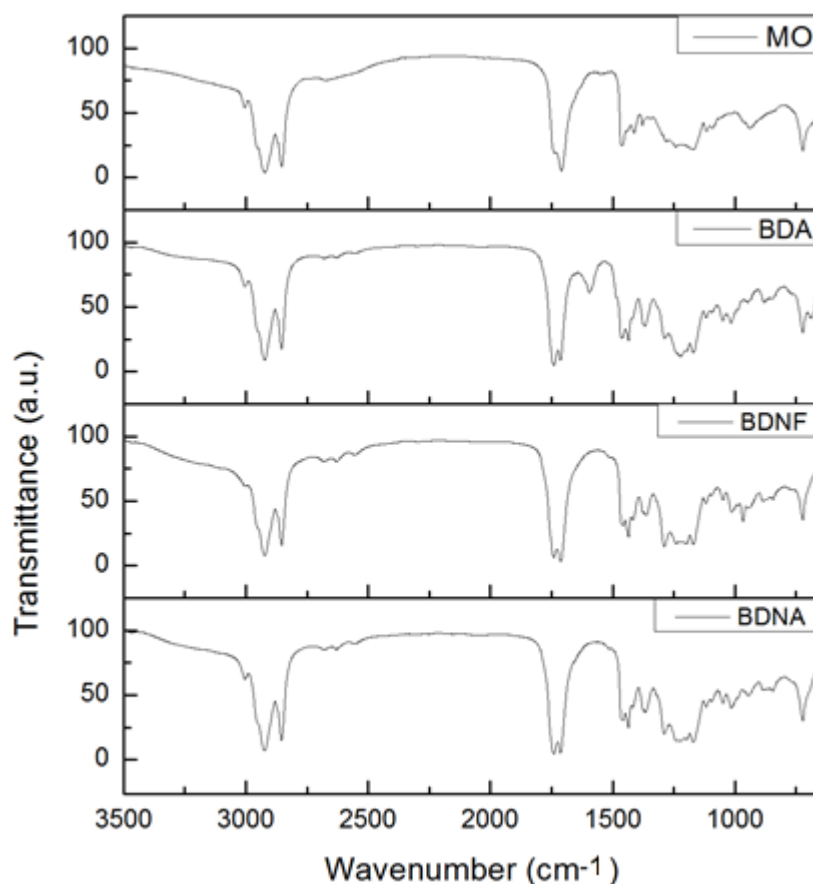
Catalyst	Y <sub>FAME</sub> (%)	Y <sub>Triacetin</sub> (%)	Y <sub>Total</sub> (%)
-	21.04 <sup>a</sup> ± (0.48)	0.21 <sup>a</sup> ± (0.01)	21.25 <sup>a</sup> ± (0.47)
$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	52.57 <sup>b</sup> ± (1.98)	1.50 <sup>b</sup> ± (0.03)	54.07 <sup>b</sup> ± (1.97)
NbOPO <sub>4</sub>	53.29 <sup>b</sup> ± (2.05)	0.26 <sup>a</sup> ± (0.03)	53.55 <sup>b</sup> ± (2.03)
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	45.77 <sup>c</sup> ± (2.33)	0.21 <sup>a</sup> ± (0.02)	45.98 <sup>c</sup> ± (2.30)

Results are average of duplicate analysis, with standard deviations in parentheses. <sup>a,b,c</sup> should be analysed vertically.

Different letters show significant difference according to Tukey test (p<0.05).

### 3.4. FTIR measurements

FAME produced from macaw oil using  $\gamma$ -alumina (BDA), niobium phosphate (BDNF) and niobic acid (BDNA) was analyzed by FTIR-ATR spectroscopy for qualitative determination, where some functional groups related to methyl ester content could be obtained. The FTIR-ATR spectra of macaw oil (MO) and the correspondent FAME mixture are shown in Fig. 3.



**Figure 3.** ATR-FTIR macaw oil (MO) and the correspondent FAME using  $\gamma$ -alumina (BDA), niobium phosphate (BDNF) and niobic acid (BDNA).

The infrared spectrum of macaw oil shows an absorption band from carboxylic acid (O-H) axial deformation between  $3300$  and  $2500$   $\text{cm}^{-1}$ , which was expected due to its high fatty acid content. In this region, (C-H) axial deformation bands ( $2923$   $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{as}}\text{CH}_2$ ;  $2854$   $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{s}}\text{CH}_2$ ) of long carbon chains can be observed. Other important peaks related to carboxylic acids are

observed in  $1711\text{ cm}^{-1}$ , characteristic of carboxylic acid (C=O) axial deformation, in  $1413\text{ cm}^{-1}$ , related to angular deformation of (C-O-H) on plane, and in  $937\text{ cm}^{-1}$ , related to angular deformation out of plane from (O-H). This region presents other important peaks, like carbonic chain peaks, corresponding to (C-H) symmetric angular deformation ( $1465\text{ cm}^{-1}$  e  $1378\text{ cm}^{-1}$ ) and asymmetric angular deformation in  $722\text{ cm}^{-1}$  [34]. These results are corroborated with literature related to macaw oil [27].

The FTIR-ATR spectra of FAME, shown in Fig. 3 present similar bands to macaw oil spectrum, corresponding, mainly, to (C-H) stretching of long carbon chains. The most important carbonyl group absorption band (C=O) which indicating the ester peak was observed at  $1741\text{ cm}^{-1}$ . The absorption peaks in the range of  $1290\text{--}1171\text{ cm}^{-1}$  are attributed to the stretching vibration of (C-O-C) ester groups. Moreover, between  $1436$  and  $1362\text{ cm}^{-1}$ , peaks related to  $\text{CH}_3$  angular deformation from methyl esters are observed [34].

Comparing FTIR-ATR spectra of macaw oil and of FAME produced by transesterification reaction some difference can be observed, like the decrease of absorption band in the range of  $3300\text{--}2500\text{ cm}^{-1}$ , characteristic of fatty acids. Besides that, there is a new band in  $1741\text{ cm}^{-1}$ , related to (C=O) axial deformation from esters, with a little displacement to the higher energy of the stretching (C=O) band, due to the change between (O-H) and (O- $\text{CH}_3$ ) radicals [34]. Thus, the results indicate that the transesterification process partially occurred.

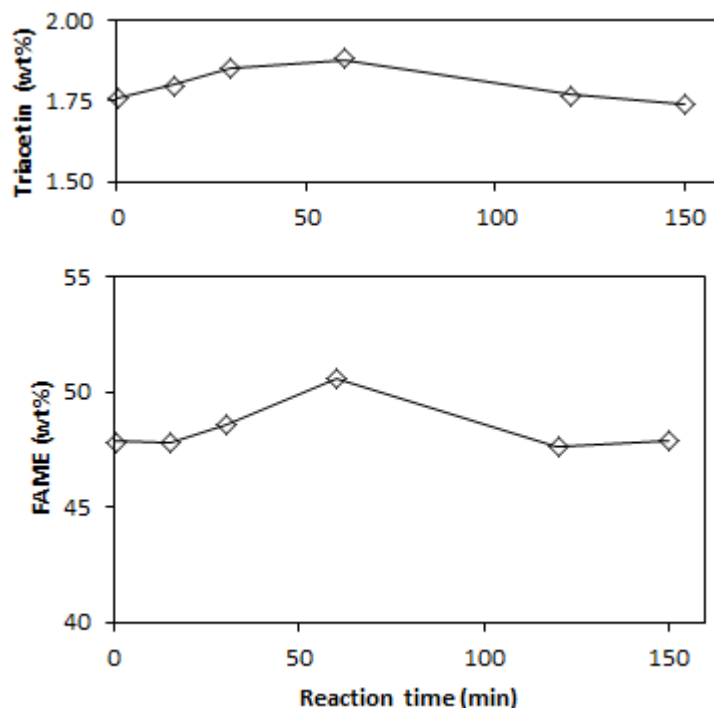
### 3.5. Effect of reaction time on FAME and triacetin content

The effect of reaction time on FAME and triacetin contents in transesterification of macaw oil with methyl acetate using 5 wt%  $\gamma$ -alumina as heterogeneous catalyst, at  $250\text{ }^\circ\text{C}$  and methyl acetate to oil molar ratio of 30:1, is presented in Fig. 4.

Even though was expected that longer reaction times could result in higher FAME content, due to the higher contact between solvent and triglycerides, at this reaction temperature an content decreasing can be observed in both FAME and triacetin, even considering the experimental error of 1.68 wt% and 0.02 wt% for  $Y_{\text{FAME}}$  and  $Y_{\text{Triacetin}}$ , respectively. This is probably due to thermal decomposition phenomenon of FAME and triacetin [35]. Additionally, in the presence of acetic acid, from FFA esterification, short reaction times improves the FAME production, while long reaction times (over 50 min) can also contribute to FAME thermal degradation [5]. From the results in Figure 4, it can be seen that one hour of reaction was required to reach a total content of 52.49 wt% (50.61 wt% of FAME and 1.88 wt% of triacetin), that



corresponds to 85.21 wt% of conversion efficiency, considering a maximum convertibility of 61.6 wt%. These conditions were defined as the best for the reuse tests.



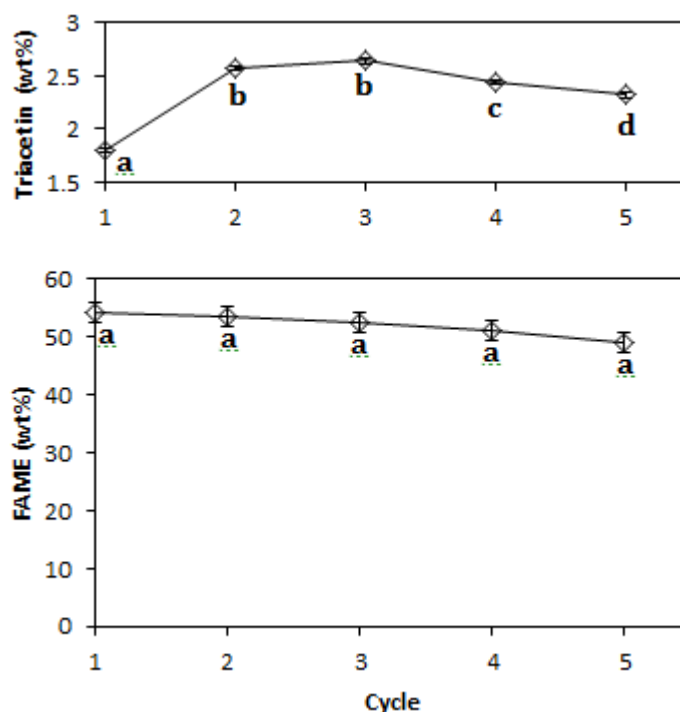
**Figure 4.** Effect of reaction time on FAME and triacetin contents from macaw oil and methyl acetate at 250°C, using 5 wt%  $\gamma$ -alumina and molar ratio of 30:1 methyl acetate to oil. Points were linked for better view.

### 3.6. Reusability of the catalyst

One of the most important characteristics of heterogeneous catalyst is its reusability. To evaluate the reusability of  $\gamma$ -alumina, the catalyst was recovered and reused in five consecutive runs, as shown in Fig. 5, where the first one refers to the reaction with fresh catalyst.

It was observed that after the second cycle, FAME content decreased from 54.17 wt% to 53.56 wt%, but this difference is not significant considering experimental error of 1.68 wt%. These content correspond to a conversion efficiency of 87.94 wt% in the first cycle and 86.95 wt% in the second cycle, considering a maximum convertibility of 61.6 wt%. Triacetin content increased from 1.80 wt% to 2.58 wt%, what possibly happened because of the presence of acetic

acid from esterification reaction adsorbed in catalyst surface that reduces triacetin thermal degradation [5]. After the fifth cycle, the content of FAME reduced to 48.96 wt%, corresponding to a conversion efficiency of 79.48 wt%, while the triacetin content remained around 2.32 wt%. The small reduction in FAME content could be attributed to a small weight loss of catalyst during centrifugation process. The results show that  $\gamma$ -alumina could be used in interesterification reaction of macaw oil with methyl acetate at least five times without significantly loss of activity.



**Figure 5.** Reusability of  $\gamma$ -alumina on interesterification reaction of macaw oil and methyl acetate at 250 °C, 5 wt% catalyst and molar ratio of 30:1 methyl acetate to oil, for 1 hour. Results are average of duplicate analysis. Different letters show significant difference according to Tukey test ( $p < 0.05$ ).

#### 4. Conclusion

Acid heterogeneous catalysts were evaluated for interesterification reaction from macaw oil and methyl acetate and were active in the investigated experimental conditions. Macaw oil showed to be a very high acid feedstock with a convertibility of 61.6 wt%. Niobium phosphate and  $\gamma$ -alumina were the most efficient catalysts, while zeolite reached the lowest contents. A total

content of 54.07 wt% was reached in one hour of reaction at 250 °C, with 5 wt% of  $\gamma$ -alumina and methyl acetate to oil molar ratio of 30:1. The catalyst can be reused for five cycles without significant loss of activity.

### Acknowledgements

The authors wish to thank CBMM (Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração) for niobium phosphate and niobic acid supply, CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior) for scholarships and CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico) for financial support.

### References

- [1] Tan, K.T., Lee, K.T., Mohamed, A.R., 2010. A glycerol-free process to produce biodiesel by supercritical methyl acetate technology: An optimization study via Response Surface Methodology. *Bioresour. Technol.* 101, 965–969. doi:10.1016/j.biortech.2009.09.004
- [2] Singh, S.P., Singh, D., 2010. Biodiesel production through the use of different sources and characterization of oils and their esters as the substitute of diesel: A review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 14, 200–216. doi:10.1016/j.rser.2009.07.017
- [3] Marchetti, J.M., Miguel, V.U., Errazu, A.F., 2007. Possible methods for biodiesel production. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 11, 1300–1311. doi:10.1016/j.rser.2005.08.006
- [4] Goembira, F., Saka, S., 2015. Advanced supercritical Methyl acetate method for biodiesel production from *Pongamia pinnata* oil. *Renew. Energy* 83, 1245–1249. doi:10.1016/j.renene.2015.06.022
- [5] Campanelli, P., Banchemo, M., Manna, L., 2010. Synthesis of biodiesel from edible, non-edible and waste cooking oils via supercritical methyl acetate transesterification. *Fuel* 89, 3675–3682. doi:10.1016/j.fuel.2010.07.033
- [6] Saka S. Manufacturing method for fatty acid methyl esters. Japan patent No. 4378534 [application: 19.12.05; granted 2.10.09].
- [7] Casas, A., Ruiz, J.R., Ramos, M.J., Pérez, Á., 2010. Effects of triacetin on biodiesel quality. *Energy and Fuels* 24, 4481–4489. doi:10.1021/ef100406b
- [8] Casas, A., Ramos, M.J., Pérez, Á., 2011a. New trends in biodiesel production: Chemical interesterification of sunflower oil with methyl acetate. *Biomass and Bioenergy* 35, 1702–1709. doi:10.1016/j.biombioe.2011.01.003
- [9] Casas, A., Ramos, M.J., Pérez, Á., 2013. Methanol-enhanced chemical interesterification of sunflower oil with methyl acetate. *Fuel* 106, 869–872. doi:10.1016/j.fuel.2012.11.037

- [10] Maddikeri, G.L., Pandit, A.B., Gogate, P.R., 2013. Ultrasound assisted interesterification of waste cooking oil and methyl acetate for biodiesel and triacetin production. *Fuel Process. Technol.* 116, 241–249. doi:10.1016/j.fuproc.2013.07.004
- [11] Xu, Y., Du, W., Liu, D., 2005. Study on the kinetics of enzymatic interesterification of triglycerides for biodiesel production with methyl acetate as the acyl acceptor. *J. Mol. Catal. B Enzym.* 32, 241–245. doi:10.1016/j.molcatb.2004.12.013
- [12] Usai, E.M., Gualdi, E., Solinas, V., Battistel, E., 2010. Simultaneous enzymatic synthesis of FAME and triacetyl glycerol from triglycerides and methyl acetate. *Bioresour. Technol.* 101, 7707–7712. doi:10.1016/j.biortech.2010.05.044
- [13] Saka, S., Isayama, Y., 2009. A new process for catalyst-free production of biodiesel using supercritical methyl acetate. *Fuel* 88, 1307–1313. doi:10.1016/j.fuel.2008.12.028
- [14] Doná, G., Cardozo-Filho, L., Silva, C., Castilhos, F., 2013. Biodiesel production using supercritical methyl acetate in a tubular packed bed reactor. *Fuel Process. Technol.* 106, 605–610. doi:10.1016/j.fuproc.2012.09.047
- [15] Xie, W., Chen, J., 2014. Heterogeneous interesterification of triacylglycerols catalyzed by using potassium-doped alumina as a solid catalyst. *J. Agric. Food Chem.* 62, 10414–10421. doi:10.1021/jf503726a
- [16] Casas, A., Ramos, M.J., Pérez, Á., 2011b. Kinetics of chemical interesterification of sunflower oil with methyl acetate for biodiesel and triacetin production. *Chem. Eng. J.* 171, 1324–1332. doi:10.1016/j.cej.2011.05.037
- [17] Melero, J.A., Iglesias, J., Morales, G., 2009. Heterogeneous acid catalysts for biodiesel production: current status and future challenges. *Green Chem.* 11, 1285–1308. doi:10.1039/B902086A
- [18] Lopes, D. de C., Steidle Neto, A.J., Mendes, A.A., Pereira, D.T.V., 2013. Economic feasibility of biodiesel production from Macauba in Brazil. *Energy Econ.* 40, 819–824. doi:10.1016/j.eneco.2013.10.003
- [19] Pires, T.P., dos Santos Souza, E., Kuki, K.N., Motoike, S.Y., 2013. Ecophysiological traits of the macaw palm: A contribution towards the domestication of a novel oil crop. *Ind. Crops Prod.* 44, 200–210. doi:10.1016/j.indcrop.2012.09.029
- [20] Silva, L.N., Fortes, I.C.P., De Sousa, F.P., Pasa, V.M.D., 2016. Biokerosene and green diesel from macauba oils via catalytic deoxygenation over Pd/C. *Fuel* 164, 329–338. doi:10.1016/j.fuel.2015.09.081
- [21] Hartman, L., Lago, R.C., 1973. Rapid preparation of fatty acids methyl from lipids. *Lab. Pr.* 22, 474–476.
- [22] J.A. Aricetti, M. Tubino, A visual titration method for the determination of the acid number of oils and fats: A green alternative, *JAOCs, J. Am. Oil Chem. Soc.* 89 (2012) 2113–2115. doi:10.1007/s11746-012-2111-1.

- [23] Gonzalez, S.L., Sychoski, M.M., Navarro-Díaz, H.J., Callejas, N., Saibene, M., Vieitez, I., Jachmanián, I., Da Silva, C., Hense, H., Oliveira, J.V., 2013. Continuous catalyst-free production of biodiesel through transesterification of soybean fried oil in supercritical methanol and ethanol. *Energy and Fuels* 27, 5253–5259. doi:10.1021/ef400869y
- [24] Lu, C. L.; Lv, J. G.; Xu, L.; Guo, X. F.; Hou, W. H.; Hu, Y.; Huang, H. Crystalline nanotubes of  $\gamma$ -AlOOH and  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: hydrothermal synthesis, formation mechanism and catalytic performance. *Nanotechnology*, v. 20, n. 215604, p. 1-9, 2009.
- [25] Aranda, D.A.G., De Goncalves, J.A., Peres, J.S., Ramos, A.L.D., De Melo, C.A.R., Antunes, O.A.C., Furtado, N.C., Taft, C.A., 2009. The use of acids, niobium oxide, and zeolite catalysts for esterification reactions. *J. Phys. Org. Chem.* 22, 709–716. doi:10.1002/poc.1520
- [26] Saba, T., Estephane, J., El, B., El, M., Khazma, M., El, H., Aouad, S., 2016. Biodiesel production from refined sunflower vegetable oil over KOH / ZSM5 catalysts 90, 301–306. doi:10.1016/j.renene.2016.01.009
- [27] César, A.D.S., Almeida, F.D.A., De Souza, R.P., Silva, G.C., Atabani, A.E., 2015. The prospects of using *Acrocomia aculeata* (macaúba) a non-edible biodiesel feedstock in Brazil. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 49, 1213–1220. doi:10.1016/j.rser.2015.04.125
- [28] Del Río, J.C., Evaristo, A.B., Marques, G., Martín-Ramos, P., Martín-Gil, J., Gutiérrez, A., 2016. Chemical composition and thermal behavior of the pulp and kernel oils from macauba palm (*Acrocomia aculeata*) fruit. *Ind. Crops Prod.* 84, 294–304. doi:10.1016/j.indcrop.2016.02.018
- [29] Navarro-Díaz, H.J., Gonzalez, S.L., Irigaray, B., Vieitez, I., Jachmanián, I., Hense, H., Oliveira, J.V., 2014. Macauba oil as an alternative feedstock for biodiesel: Characterization and ester conversion by the supercritical method. *J. Supercrit. Fluids* 93, 130–137. doi:10.1016/j.supflu.2013.11.008
- [30] Samain, L., Jaworski, A., Edén, M., Ladd, D.M., Seo, D.-K., Garcia-Garcia, F.J., Haussermann, U., 2014. Structural analysis of highly porous  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *J. Solid State Chem.* 217, 1–8. doi:10.1016/j.jssc.2014.05.004
- [31] Bassan, I.A.L., Nascimento, D.R., San Gil, R.A.S., Da Silva, M.I.P., Moreira, C.R., Gonzalez, W.A., Faro, A.C., Onfroy, T., Lachter, E.R., 2013. Esterification of fatty acids with alcohols over niobium phosphate. *Fuel Process. Technol.* 106, 619–624. doi:10.1016/j.fuproc.2012.09.054
- [32] Reguera, F.M., Araujo, L.R.R. De, Picardo, M.C., Bello, F.D.O., Scofield, C.F., Pastura, N.M.R., Gonzalez, W.D.A., 2004. The use of niobium based catalysts for liquid fuel production. *Mater. Res.* 7, 343–348. doi:10.1590/S1516-14392004000200021
- [33] Zabeti, M., Wan Daud, W.M.A., Aroua, M.K., 2009. Activity of solid catalysts for biodiesel production: A review. *Fuel Process. Technol.* 90, 770–777. doi:10.1016/j.fuproc.2009.03.010

- [34] Silverstein, R.M., Webster, F. X., Kiemle, D. J., Bryce, D. L. Spectrometric Identification of Organic Compounds, 8th ed., (2014).
- [35] Goembira, F., Saka, S., 2013. Optimization of biodiesel production by supercritical methyl acetate. *Bioresour. Technol.* 131, 47–52. doi:10.1016/j.biortech.2012.12.130

#### **4. ARTIGO 2 – SYNTHESIS OF FATTY ACID METHYL ESTERS AND TRIACETIN FROM MACAW OIL (*Acrocomia aculeata*) AND METHYL ACETATE OVER $\gamma$ -ALUMINA**

Jéssica dos Santos Ribeiro <sup>a</sup>, Dian Celante <sup>a</sup>, Camila da Silva <sup>b</sup> e Fernanda de Castilhos <sup>a\*</sup>

<sup>a</sup>Chemical Engineering Department, Federal University of Santa Maria, Santa Maria, Brazil

<sup>b</sup>Department of Technology, State University of Maringá, Umuarama, Paraná, Brazil

**ABSTRACT-** Scarcity of natural resources has encouraged studies about new energy sources and processes. Faced with this, this study evaluated the use of macaw (*Acrocomia aculeata*) oil as feedstock for biodiesel production through transesterification with methyl acetate as acyl acceptor, using heterogeneous catalyst  $\gamma$ -alumina. The reaction temperature, catalyst content, oil to methyl acetate molar ratio and reaction time were investigated to determine the best conditions for FAME and triacetin production. It was concluded that for this method the reaction conducted at 300°C, with 2% of catalyst and molar ratio of 1:20, in 60 min it is possible to achieve 48.96% and 1.84% of FAME and triacetin content, respectively, which considering the convertibility of macaw oil as 61.6%, corresponds to 82.5% of conversion. The catalyst can be recovered and reused for at least 4 cycles without activity loss.

Keywords: transesterification; glycerol-free; triacetyl glycerol; esterification.

### **1. Introduction**

The global concern about the scarcity of natural resources and increasing of pollutant emissions due to population growth has increased the demand for new energy sources [1]. Thus, biodiesel emerges as a strategic source of renewable energy with great potential to replace petrobased diesel and reduce environmental pollution levels [2,3]. This alternative fuel is a

mixture of fatty acid methyl esters (FAME) that derives mostly from vegetable oils and animal fats and is commonly produced by transesterification of triglycerides with alkaline catalyst and esterification of free fatty acids (FFA) with mineral liquid acids [4-8]. Although alkaline transesterification is industrially the most used process, it has some drawbacks such as the production of glycerol as byproduct, that is difficult to be purified and to be sold due to market saturation, and the FFA content restriction in feedstocks (lower than 0.5wt%), since FFA reacts with alkaline catalyst to produce saponified products, reducing the yield of FAME and making difficult the separation of biodiesel from other subproducts [7-10].

Interesterification of triglycerides with methyl acetate as the acyl acceptor has been studied to produce FAME and triacetyl glycerol (triacetin) as byproduct instead of glycerol [10-13]. Triacetin is considered a fuel additive and its mixture with FAME does not present harmful effects on biodiesel properties and thus, no additional separation steps to recovery byproduct are required. Besides that, recent studies have shown that, because of its mutual solubility, triacetin may be added to biodiesel up to 10% by weight and the blended biodiesel still meets the quality standards. Also, it improves some biodiesel properties such as viscosity, oxidation stability and cold-flow properties [7,9-11,14]. Additionally, FFA present in feedstock reacts with methyl acetate to form FAME and acetic acid and thus improves the FAME yield rather than promoting the saponification reaction [15]. Interesterification process has potential to maximize the use of biodiesel feedstocks, due to the potential use of product and byproduct as alternative fuel [10].

Production of biodiesel through interesterification has been mostly studied in presence of enzymes [11-16] and under supercritical conditions [2,17,18]. However, these methods have high costs related to the use of enzymes and to the operation at high pressures and temperatures, respectively [3]. On the other hand, chemical interesterification has lower operational costs and can be performed at mild reaction conditions [19]. In this context, the use of heterogeneous catalysts has some advantages like the facility of recovery and possibility of reuse, which represents an alternative for reduction of operational costs when compared to others mentioned above [20]. Previous works developed by this group pointed  $\gamma$ -alumina as the acid heterogeneous catalyst with the best results on this reaction. Although it is mostly used as support for catalysts, it has characteristics that make it suitable for biodiesel synthesis such as high specific area surface, large pore size and pore volume, and tendency to adsorb cations in basic solution and anions in acidic solution [21,22].

Beyond operational costs in biodiesel processing, another factor that affects the final cost of this biofuel is the raw material, that represents around 70-95% of the total value [3]. To overcome this issue other feedstocks than refined oils are being studied, like crude macaw oil (*Acrocomia aculeata*). Macaw palm has high productivity, 4-6 ton oil/ha, similar to palm oil (*Elaeis guinnensis*), is resistant to pests and temperature variations and can grow in low-rainfall areas. Additionally, the high content of FFA in macaw oil makes it inappropriate for use as feedstock in conventional alkaline transesterification method [23,24].

In this context, this work investigates the FAME and triacetin production from macaw oil and methyl acetate using  $\gamma$ -alumina as catalyst in a batch reactor. For this purpose, after oil and catalyst characterization, a range of temperature reaction, catalyst concentration and oil to methyl acetate molar ratio will be tested. The reutilization of the catalyst will be studied for the best reaction conditions.

## **2. Materials and methods**

### **2.1. Macaw pulp oil**

Macaw pulp oil used in the reactions was purchased from Cocal Brazil Company (Brazil - MG). It was filtered to remove beads from extraction process and kept in a dry and cool place, protected from light and air.

### **2.2. Characterization of macaw pulp oil**

Acid value was determined by titration according to AOCS Cd 3d-63 method [25] and water content was quantified by Karl-Fischer titration. The determination of fatty acid composition was carried out using the derivatization technique described by Hartman and Lago [26] and posterior chromatographic analysis in a gas chromatograph. "Convertibility" analysis was done to determine the maximum ester content in the final product, since macaw pulp crude oil presents compounds not-convertible to alkyl esters [27]. All the oil fatty acids were converted to their corresponding alkyl esters according to Hartman and Lago [26] method and analysed in a gas chromatograph.

Chemical composition of fatty acids and convertibility were analysed in a Shimadzu GCMS-2010 chromatograph, equipped with FID and a capillary column (Rtx-Wax, 30 m  $\times$  0.25 mm  $\times$  0.25  $\mu$ m). Column temperature was programmed from 60 °C, holding 2 minutes, heating to 200 °C at a rate of 10 °C min<sup>-1</sup>, then heating again up to 240 °C and holding 7 minutes. Helium



was used as carrier gas, and the injector and detector temperatures were 250 °C, with a split ratio of 1:60. The fatty acids were identified by comparing the retention times of the sample peaks with those of FAME standards. The fatty acid composition and convertibility were determined from the area percentage obtained from analysis using methyl heptadecanoate peak as internal standard.

### **2.3. Catalyst preparation and characterization**

Alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) in  $\gamma$  transition form was synthesized from hydrolysis of aluminum nonahydrate nitrate, followed by precipitation with sodium hydroxide [28]. The resulting gel was dried for 20 hours at 100°C, and calcined at 500°C. Crystal structures were identified by X-ray Powder Diffraction (XRD) collected in a Miniflex Rigaku instrument using  $\text{Cu K}\alpha$  radiation. The sample was scanned over the angular range 5-80° ( $2\theta$ ) with a step size of 0.03° and a scan rate of 1 s per step. Textural properties were determined by nitrogen adsorption-desorption at 77 K in an ASAP 2020 apparatus (Micromeritics). The specific surface area (S) was determined by Brunauer, Emmett and Teller (BET) method and total pore volume ( $V_P$ ) by Barrett-Joyner-Halenda (BJH) method. Catalyst composition was confirmed with X-Ray Fluorescence (XRF) using Bruker Tiger S8 apparatus.

### **2.4. Apparatus and experimental procedure**

A stainless steel batch reactor of 500 mL (PARR 4575) was used to perform the reaction of macaw oil with methyl acetate over  $\gamma$ -alumina. The reactor was equipped with temperature controller and pressure and rotation indicator. Once charged with macaw pulp oil, methyl acetate (Sigma-Aldrich, 99%) and  $\gamma$ -alumina, the reactor was closed, the temperature was set and the stirring was switched on at about 600 rpm. The reaction time started when the reactor started to heat. Samples were collected in 15, 30, 45, 60, 90, 120, 150 and 180 minutes of reaction. Each sample was centrifuged in a Fanem Excelsa Baby 206-R apparatus, for catalyst separation, and the liquid phase was filtered using 0.45  $\mu\text{m}$  syringe filters to remove remaining particulates. Methyl acetate excess (boiling point 57 °C) and acetic acid content (boiling point 119 °C) from esterification of FFA were removed by rotaevaporation with a vacuum rotaevaporator (BuchiR11) [7]. In this work, the temperature ranged between 225 °C and 300 °C, the catalyst content varied between 2 and 10% in oil mass and the oil to methyl acetate molar ratio between 1:10 and 1:40. Methyl esters and triacetin content were analyzed by gas chromatography.

The effect of the main variable reactions was evaluated and for the best conditions the reusability of the catalyst was studied. For this purpose, the catalyst was recovered after the reaction by centrifugation and it was fed to the new run without any washing treatment [29]. This procedure was repeated for 4 cycles.

## 2.5. FAME and triacetin analysis

For methyl ester content analysis 150 mg from the sample were diluted in n-heptane in a 10 mL volumetric flask. After that 1 mL of this solution was transferred to an analysis vial, to which was added 500  $\mu\text{L}$  of internal standard (methyl heptadecanoate) with concentration of 10000 ppm using pyridine as solvent. Then, 1  $\mu\text{L}$  of final solution was injected in a Shimadzu GCMS-QP2010 gas chromatograph equipped with FID and capillary column (ZB-5HT 15 m  $\times$  0.32 mm  $\times$  0.10  $\mu\text{m}$ ). Column temperature was programmed to increase until 100  $^{\circ}\text{C}$ , holding 2 minutes, heating to 160  $^{\circ}\text{C}$  at 15  $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ , then heating again to 180  $^{\circ}\text{C}$  at 5  $^{\circ}\text{C min}^{-1}$  and finally heating to 250  $^{\circ}\text{C}$  at a rate of 15  $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ , holding 2 min. Helium was used as carrier and the injector and detector temperatures were 260  $^{\circ}\text{C}$  and 270  $^{\circ}\text{C}$ , respectively, with a split ratio of 1:30. FAME and triacetin peaks were identified by comparison with the relative retention times of FAME and triacetin standards. Solvents and chromatographic standards were purchased from Sigma-Aldrich.

## 3. Results and discussion

### 3.1. Macaw pulp oil characterization

Fatty acid profile and some properties of macaw pulp oil are presented in Table 1. These results are similar to other works published in literature [2,23,24]. Oleic acid is the major fatty acid followed by palmitic acid. Macaw pulp oil presented acid value of 123.85 mg KOH  $\text{g}^{-1}$ , which would correspond to 62.35 wt% in oleic acid basis, similar to that present by Navarro-Diaz et al. [24] of 62.8% and higher than that presented by Souza et al. [30] of 46.1 mg KOH  $\text{g}^{-1}$ . Different acid values are reached according to macaw fruit storage before oil extraction, since the longer storage time the greater degradation of mesocarp [24]. Water content was 0.81 wt%, higher to that presented by Dona et al. [2] of 0.7 wt%.

**Table 1.** Properties of macaw pulp oil.

Property	Measured value
----------	----------------

Fatty acid (%)	
Palmitic acid (C16:0)	10.00 ± 0.2
Stearic acid (C18:0)	1.90 ± 0.1
Oleic acid (C18:1)	72.7 ± 0.9
Linoleic acid (C18:2)	4.0 ± 0.1
Linolenic acid (C18:3)	0.3 ± 0.1
Others	11.1 ± 1.3
Acid value (mg KOH/g)	
	123.28 ± 0.2
Water content (wt%)	
	0.81 ± 0.005
Convertibility (%)	
	61.6 ± 1.4

Maximum convertibility achieved for macaw pulp oil was 61.6% of ester content, lower than that presented by Navarro-Diaz et al. [24] that analysed four different macaw pulp oils and achieved convertibility between 80 and 90%. This value means that a significant amount of compounds presents in this oil is non-convertible to esters, like the bioactive compounds carotenoids and tocopherols and impurities.

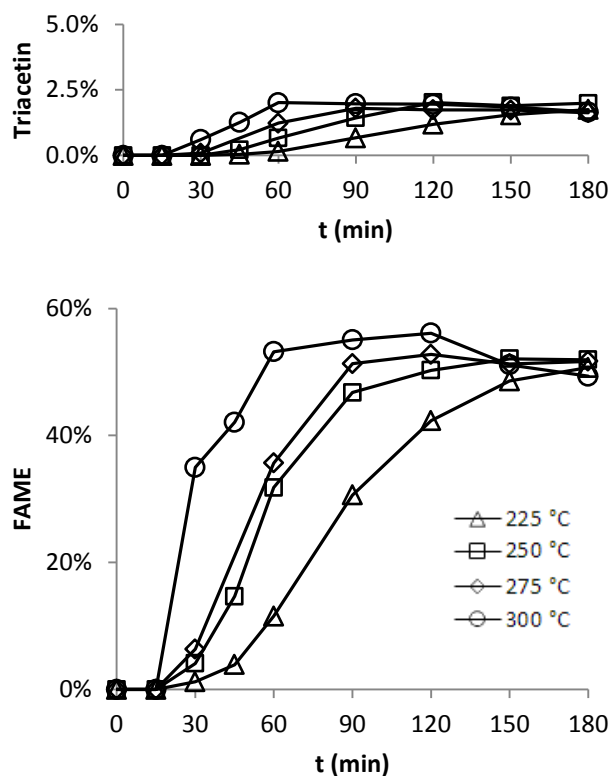
### 3.2. Characterization of $\gamma$ -alumina

No diffraction peaks were observed for  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> synthesized, indicating that this catalyst present amorphous structure as described in literature [31]. The catalyst presented specific area of 246.01 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> and pore volume of 0.32 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>, near to that pointed by Samain et al (2014) of 272.61 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> and 0.24 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>. Thus, the catalyst was satisfactory synthesized and XRF showed that composition was correct, with no contaminants.

### 3.3. Effect of temperature

High reaction temperatures generally results in higher reaction rates and higher ester and triacetin contents [14]. In Fig. 1 it could be observed a smaller reaction rate for temperature of 225 °C, while the highest reaction rate was at 300 °C. The reaction rates at 250 °C and 275 °C were similar. Reactions were conducted until 180 min, which is an excessive time, but necessary to understand all the aspects of the process and it indicated that all the reactions could reach the same final FAME and triacetin content but in different times, according to the reaction temperature. Thus, in 60 minutes, the reaction conducted at 300 °C achieved 53.19% and 2.01%

of FAME and triacetin content, respectively, which means 89.6% of conversion, considering convertibility as 61.6%, while at 275 °C it reached 35.66% and 1.23%, which means 59.9% of conversion, at 250 °C it reached 31.80% and 0.66%, which means 52.7% of conversion, and for 225 °C it reached 11.55% and 0.15%, which means 19% of conversion.



**Figure 1.** Effect of temperature on FAME and triacetin contents from macaw oil and methyl acetate in molar ratio 1:20 with 5% of catalyst  $\gamma$ -alumina.

In reaction at 300 °C could also be noted a decrease of FAME content after 120 min, which can be a result of thermal degradation of FAME related by literature [18,32]. Additionally, it was necessary 180 min for reaction at 225 °C to reach higher FAME and triacetin contents, while for 250 °C and 275 °C it was reached in 120 min and 90 min, respectively.

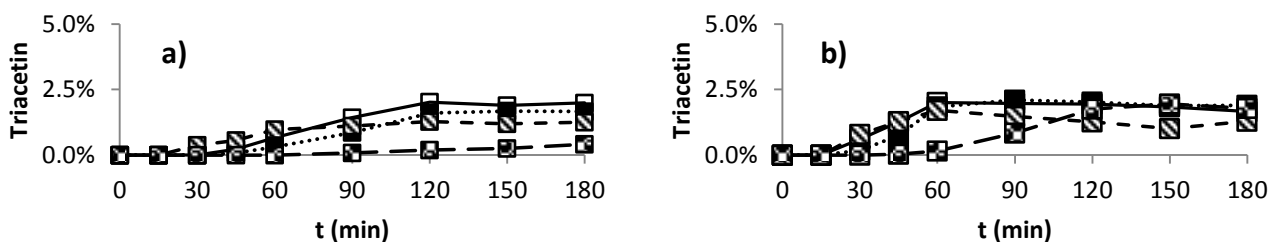
Goembira and Saka [10,14,18] studied the conversion of rapeseed oil using supercritical methyl acetate and reported that, even with 10% of acetic acid as additive and at 300 °C, FAME and triacetin yields of 25% and 0% were achieved in 45 minutes of reaction. Good results were just achieved using supercritical methyl acetate at least at 350 °C and 20 MPa or aqueous acetic

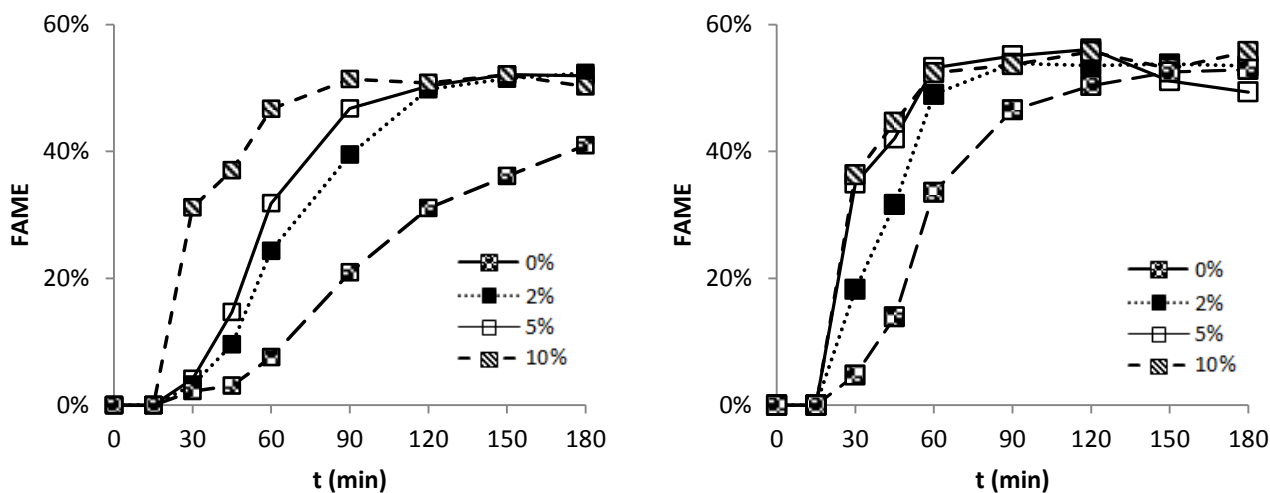
acid as additive. Campanelli et al. [32] studied the conversion of four different oils (soybean oil, sunflower oil, *Jatropha curcas* oil and waste soybean oil) with supercritical methyl acetate at 20 MPa, with oil to methyl acetate molar ratio 1:42 and FAME and triacetin yield has not achieve 5% at 300 °C. Good results were just obtained for temperature of 345 °C. Doná et al. [2] studied the conversion of macaw oil with supercritical methyl acetate at 300 °C and 325 °C and obtained FAME yield over 80% at 325 °C, 20 MPa, oil to methyl acetate mass ratio 1:5 and 45 min of reaction.

Considering the results obtained in this work, temperature of 300°C presented the best results for a short time reaction. Additionally, for better conclusions, the effect of catalyst mass will be investigated also for the second best condition that is temperature of 250 °C, since both 250 and 275 °C present similar FAME and triacetin contents and the first one requires lower energy expenditure.

### 3.4. Effect of catalyst concentration

The catalyst concentration effect was evaluated through addition of 2, 5 and 10% of  $\gamma$ -alumina to reactions at 250 °C and 300 °C, with oil to methyl acetate molar ratio 1:20 (Fig. 2). In addition, a reaction without catalyst was conducted for better knowledge.





**Figure 2.** Effect of catalyst mass on FAME and triacetin contents from macaw oil and methyl acetate in molar ratio 1:20 at 250 °C (a) e 300 °C (b).

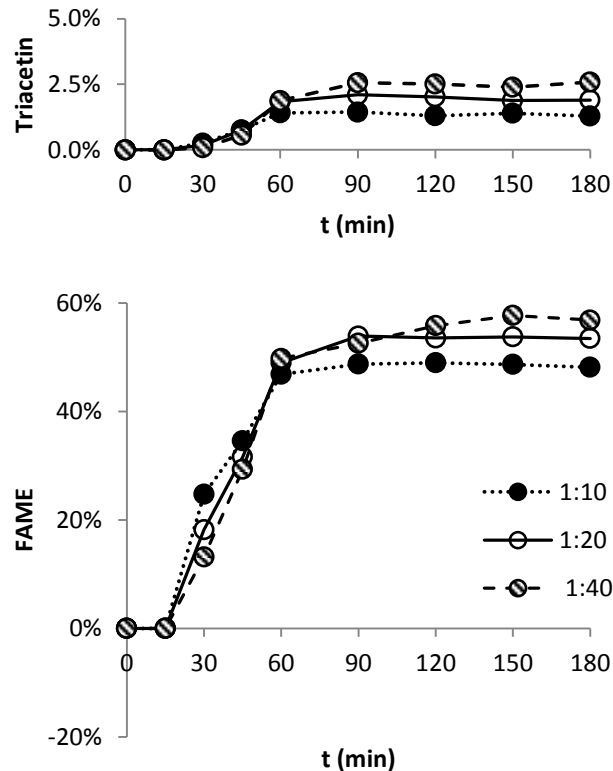
At 250 °C, 10% of  $\gamma$ -alumina were needed to achieve 51.38% and 1.11% of FAME and triacetin content, in 90 minutes of reaction, representing 85.2% of conversion, considering convertibility as 61.6%, while in 60 min the values were 46.67% and 0.98%, which means 77.2% of convertibility. Besides that, it is remarkable that an increment in catalyst concentration positively affected FAME and triacetin content at this temperature, since in 60 min, reaction without catalyst resulted in 7.53% and 0% of these compounds, reaction with 2% of catalyst resulted in 24.3% and 0.31% and reaction with 5% resulted in 31.8% and 0.66% of FAME and triacetin contents.

On the other hand, at 300 °C, 2% of  $\gamma$ -alumina was enough to reach 53.87% and 2.10% of FAME and triacetin contents in 90 min of reaction, which correspond to 90.86 of conversion, while in 60 min these values were 48.96% and 1.84%, corresponding to 82.46% of conversion. At this temperature, catalyst addition didn't showed great effect through FAME and triacetin contents, since the increase of catalyst to 10% resulted only in 52.39% and 1.71% in 60 min. Additionally, it can be pointed out that, at this temperature, catalyst effect is more pronounced in lower reaction times.

After these considerations, reaction at 300 °C using 2% of  $\gamma$ -alumina was chosen as the best condition, since requires less time reaction to achieve a satisfactory FAME and triacetin content, spending a smaller amount of catalyst.

### 3.5. Effect of oil to methyl acetate molar ratio

According to interesterification reaction stoichiometry 3 mol of methyl acetate are needed to convert 1 mol of triglycerides, thus, in order to proceed the reaction to product side, an excessive amount of methyl acetate must be applied, mostly oil to methyl acetate molar ratio of 1:42 [14]. On the other hand, due to the high amount of FFA, part of FAME content comes from esterification reaction, which stoichiometry is 1 mol of methyl acetate to convert 1 mol of FFA, also, to proceed the reaction to product side, an excess of reagent must be applied, but in this case it corresponds to oil to methyl acetate molar ratio around 1:3 or 1:6 [4]. Fig. 3 presents the effect of oil to methyl acetate molar ratios of 1:10, 1:20 and 1:40, at 300 °C, with 2% of catalyst.



**Figure 3.** Effect of oil to methyl acetate molar ratio on FAME and triacetin contents from macaw oil and methyl acetate over 2% of  $\gamma$ -alumina at 300°C.

Different from that required for low FFA content oils, where oil to methyl acetate molar ratio of 1:42 is needed to achieve the best conditions [32], higher molar ratio of 1:40 was not necessary to reach the best conditions in this case. It happens probably because of the high

amount of FFA present in macaw oil and consequent esterification reaction that requires less amounts of solvent to shift the equilibrium reaction to product side, according to its stoichiometry. While for molar ratio 1:10 the reaction reached equilibrium state in 60 min, with 46.83% and 1.41% of FAME and triacetin contents, respectively, corresponding to 78.31% of conversion, for molar ratio 1:20 it stabilized in 90 min, with 53.87% and 2.10% of FAME and triacetin content, which means 90.8% of conversion, and for molar ratio 1:40 it stabilized in 120 min with 55.80% and 2.51% contents, corresponding to 94.66% of conversion. Additionally, it can be observed that molar ratio has little influence in reaction rate, which is expected since the higher the molar ratio the greater the reagents dilution and smaller the reaction rate. Also, it can be noted a shift in equilibrium achieved in permanent state, which is the purpose of changing molar ratio.

Campanelli et al (2010) investigated supercritical interesterification reaction for various oils with low FFA content and oil to methyl acetate molar ratio of at least 1:42 was required to shift reaction equilibrium and achieve maximum yields, while an increase in molar ratio to 1:59 did not affect neither the yields nor the kinetics of the process.

Casas et al (2011a, 2011b) studied chemical interesterification reaction of sunflower oil and methyl acetate and observed that triglyceride content disappeared with oil to methyl acetate molar ratio of 1:18, while a molar ratio of 1:50 was needed to remove monoacetyl glycerides. However, even with an impractical molar ratio of 1:100 diacetyl monoglycerides were not completely eliminate. Thus, they concluded that the conversion of diacetyl monoglycerides to triacetin is the limiting step of the reaction and 1:50 was the best oil to methyl acetate molar ratio in their studies.

In this study oil to methyl acetate molar ratio of 1:20 was chosen as the best to proceed the investigation of reaction parameters, since an increase in molar ratio to 1:40 has not represented a great increase in FAME and triacetin content.

### **3.6. Effect of reaction time**

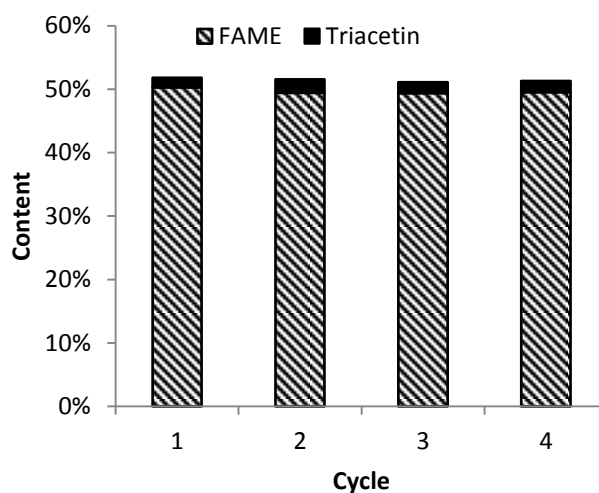
The effect of reaction time on FAME and triacetin contents can be evaluated from Figs. 1-3. Reactions achieved equilibrium in a maximum of 120 min, and from Figs. 1 and 2b after a long time of reaction at temperature of 300 °C it can be observed a decreased in FAME and triacetin contents, probably due to thermal degradation [32]. At 300 °C, with 2% of catalyst, with oil to methyl acetate molar ratio of 1:20 (Figure 3) in 60 min it could be observed the best reaction



conditions, since with molar ratio 1:10 reaction stabilized at this time in a lower FAME and triacetin contents and with molar ratio 1:40 the same contents were reached.

### 3.7. Catalyst reuse

Catalyst reuse was evaluated at 300°C, with 2% of catalyst and oil to methyl acetate molar ratio of 1:20 for 60 min. The catalyst was recovered and reused for three more runs under the same conditions (Figure 4).



**Figure 4.** Reusability of  $\gamma$ -alumina on interesterification reaction of macaw oil and methyl acetate at 300 °C, 2 wt% catalyst and oil to methyl acetate molar ratio 1:20, for 1 hour.

In the first run, with fresh catalyst, FAME and triacetin content achieved was 50.3% and 1.52%, respectively, corresponding to 84.12% of conversion. After the second cycle the FAME content reached 49.45%, which is not significantly different considering the experimental error of 1.68%, while triacetin content increased to 2.11%. The increase in triacetin content could be related to acetic acid adsorbed in catalyst surface due to esterification reaction that reduces thermal degradation of triacetin [32]. After third and fourth cycles the FAME content remained at the same level as in the first cycle, with 49.4 and 49.51% of ester content, confirming that  $\gamma$ -alumina could be used for at least four cycles without loss of activity.

#### 4. Conclusion

Heterogeneous catalyst  $\gamma$ -alumina was applied in reaction between macaw oil and methyl acetate to produce FAME and triacetin. Due to high acid value of this oil, esterification takes place in addition to interesterification reaction. Between the analyzed parameters temperature, catalyst concentration, oil to methyl acetate molar ratio and reaction time, the best conditions were 300 °C, 2% of catalyst, molar ratio of 1:20 and 60 min of reaction, reaching 48.96% and 1.84% of FAME and triacetin content, which corresponds to 82.46% of conversion considering the convertibility of macaw oil as 61.6%. The catalyst can be reused for four cycles without significant loss of activity.

#### Acknowledgements

The authors wish to thank CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior) for scholarships and CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico) for financial support.

#### References

- [1] J.C. Bergmann, D.D. Tupinambá, O.Y.A. Costa, J.R.M. Almeida, C.C. Barreto, B.F. Quirino, Biodiesel production in Brazil and alternative biomass feedstocks, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 21 (2013) 411–420. doi:10.1016/j.rser.2012.12.058.
- [2] G. Doná, L. Cardozo-Filho, C. Silva, F. Castilhos, Biodiesel production using supercritical methyl acetate in a tubular packed bed reactor, *Fuel Process. Technol.* 106 (2013) 605–610. doi:10.1016/j.fuproc.2012.09.047.
- [3] G.L. Maddikeri, A.B. Pandit, P.R. Gogate, Ultrasound assisted interesterification of waste cooking oil and methyl acetate for biodiesel and triacetin production, *Fuel Process. Technol.* 116 (2013) 241–249. doi:10.1016/j.fuproc.2013.07.004.
- [4] J.Y. Park, Z.M. Wang, D.K. Kim, J.S. Lee, Effects of water on the esterification of free fatty acids by acid catalysts, *Renew. Energy.* 36 (2011) 889–891. doi:10.1016/j.renene.2010.08.025.
- [5] N.N.A.N. Yusuf, S.K. Kamarudin, Z. Yaakub, Overview on the current trends in biodiesel production, *Energy Convers. Manag.* 52 (2011) 2741–2751. doi:10.1016/j.enconman.2010.12.004.
- [6] J. Van Gerpen, Biodiesel processing and production, *Fuel Process. Technol.* 86 (2005) 1097–1107. doi:10.1016/j.fuproc.2004.11.005.
- [7] S. Saka, Y. Isayama, A new process for catalyst-free production of biodiesel using supercritical methyl acetate, *Fuel.* 88 (2009) 1307–1313. doi:10.1016/j.fuel.2008.12.028.

- [8] I.A.L. Bassan, D.R. Nascimento, R.A.S. San Gil, M.I.P. Da Silva, C.R. Moreira, W.A. Gonzalez, A.C. Faro, T. Onfroy, E.R. Lachter, Esterification of fatty acids with alcohols over niobium phosphate, *Fuel Process. Technol.* 106 (2013) 619–624. doi:10.1016/j.fuproc.2012.09.054.
- [9] A. Casas, J.R. Ruiz, M.J. Ramos, Á. Pérez, Effects of triacetin on biodiesel quality, *Energy and Fuels*. 24 (2010) 4481–4489. doi:10.1021/ef100406b.
- [10] F. Goembira, S. Saka, Advanced supercritical Methyl acetate method for biodiesel production from *Pongamia pinnata* oil, *Renew. Energy*. 83 (2015) 1245–1249. doi:10.1016/j.renene.2015.06.022.
- [11] Y. Xu, W. Du, D. Liu, Study on the kinetics of enzymatic interesterification of triglycerides for biodiesel production with methyl acetate as the acyl acceptor, *J. Mol. Catal. B Enzym.* 32 (2005) 241–245. doi:10.1016/j.molcatb.2004.12.013.
- [12] A. Casas, M.J. Ramos, Á. Pérez, New trends in biodiesel production: Chemical interesterification of sunflower oil with methyl acetate, *Biomass and Bioenergy*. 35 (2011a) 1702–1709. doi:10.1016/j.biombioe.2011.01.003.
- [13] A. Casas, M.J. Ramos, Á. Pérez, Production of biodiesel through interesterification of triglycerides with methyl acetate, *Acetate*. (2013) 143–186.
- [14] F. Goembira, S. Saka, Optimization of biodiesel production by supercritical methyl acetate, *Bioresour. Technol.* 131 (2013) 47–52. doi:10.1016/j.biortech.2012.12.130.
- [15] S. Marx, Glycerol-free biodiesel production through transesterification: a review, *Fuel Process. Technol.* 151 (2016) 139–147. doi: 10.1016/j.fuproc.2016.05.033.
- [16] E.M. Usai, E. Gualdi, V. Solinas, E. Battistel, Simultaneous enzymatic synthesis of FAME and triacetyl glycerol from triglycerides and methyl acetate, *Bioresour. Technol.* 101 (2010) 7707–7712. doi:10.1016/j.biortech.2010.05.044.
- [17] K.T. Tan, K.T. Lee, A.R. Mohamed, A glycerol-free process to produce biodiesel by supercritical methyl acetate technology: An optimization study via Response Surface Methodology, *Bioresour. Technol.* 101 (2010) 965–969. doi:10.1016/j.biortech.2009.09.004.
- [18] F. Goembira, S. Saka, Effect of additives to supercritical methyl acetate on biodiesel production, *Fuel Process. Technol.* 125 (2014) 114–118. doi:10.1016/j.fuproc.2014.03.035.
- [19] A. Casas, M.J. Ramos, Á. Pérez, Kinetics of chemical interesterification of sunflower oil with methyl acetate for biodiesel and triacetin production, *Chem. Eng. J.* 171 (2011b) 1324–1332. doi:10.1016/j.cej.2011.05.037.
- [20] W. Xie, J. Chen, Heterogeneous interesterification of triacylglycerols catalyzed by using potassium-doped alumina as a solid catalyst, *J. Agric. Food Chem.* 62 (2014) 10414–10421. doi:10.1021/jf503726a.

- [21] M. Zabeti, W.M.A. Wan Daud, M.K. Aroua, Activity of solid catalysts for biodiesel production: A review, *Fuel Process. Technol.* 90 (2009) 770–777. doi:10.1016/j.fuproc.2009.03.010.
- [22] M. Trueba, S.P. Trasatti,  $\gamma$ -alumina as a support for catalysts: A review of fundamental aspects, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2005) 3393–3403. doi:10.1002/ejic.200500348.
- [23] A.D.S. César, F.D.A. Almeida, R.P. De Souza, G.C. Silva, A.E. Atabani, The prospects of using *Acrocomia aculeata* (macaúba) a non-edible biodiesel feedstock in Brazil, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 49 (2015) 1213–1220. doi:10.1016/j.rser.2015.04.125.
- [24] H.J. Navarro-Díaz, S.L. Gonzalez, B. Irigaray, I. Vieitez, I. Jachmanián, H. Hense, J.V. Oliveira, Macauba oil as an alternative feedstock for biodiesel: Characterization and ester conversion by the supercritical method, *J. Supercrit. Fluids.* 93 (2014) 130–137. doi:10.1016/j.supflu.2013.11.008.
- [25] J.A. Aricetti, M. Tubino, A visual titration method for the determination of the acid number of oils and fats: A green alternative, *JAOCs, J. Am. Oil Chem. Soc.* 89 (2012) 2113–2115. doi:10.1007/s11746-012-2111-1.
- [26] L. Hartman, R.C. Lago, Rapid preparation of fatty acids methyl from lipids, *Lab. Pr.* 22 (1973) 474–476.
- [27] S.L. Gonzalez, M.M. Sychoski, H.J. Navarro-Díaz, N. Callejas, M. Saibene, I. Vieitez, I. Jachmanián, C. Da Silva, H. Hense, J.V. Oliveira, Continuous catalyst-free production of biodiesel through transesterification of soybean fried oil in supercritical methanol and ethanol, *Energy and Fuels.* 27 (2013) 5253–5259. doi:10.1021/ef400869y.
- [28] Lu, C. L.; Lv, J. G.; Xu, L.; Guo, X. F.; Hou, W. H.; Hu, Y.; Huang, H. Crystalline nanotubes of  $\gamma$ -AlOOH and  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: hydrothermal synthesis, formation mechanism and catalytic performance. *Nanotechnology*, v. 20, n. 215604, p. 1-9, 2009.
- [29] T. Saba, J. Estephane, B. El, M. El, M. Khazma, H. El, S. Aouad, Biodiesel production from refined sunflower vegetable oil over KOH / ZSM5 catalysts, 90 (2016) 301–306. doi:10.1016/j.renene.2016.01.009.
- [30] G.K. Souza, F.B. Scheufele, T.L.B. Pasa, P.A. Arroyo, N.C. Pereira, Synthesis of ethyl esters from crude macauba oil (*Acrocomia aculeata*) for biodiesel production, *Fuel.* 165 (2016) 360–366. doi:10.1016/j.fuel.2015.10.068.
- [31] L. Samain, A. Jaworski, M. Edén, D.M. Ladd, D.-K. Seo, F.J. Garcia-Garcia, U. Haussermann, Structural analysis of highly porous  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, *J. Solid State Chem.* 217 (2014) 1–8. doi:10.1016/j.jssc.2014.05.004.
- [32] P. Campanelli, M. Banchemo, L. Manna, Synthesis of biodiesel from edible, non-edible and waste cooking oils via supercritical methyl acetate transesterification, *Fuel.* 89 (2010) 3675–3682. doi:10.1016/j.fuel.2010.07.033.

## 5. CONCLUSÃO

Neste trabalho avaliou-se o uso dos catalisadores heterogêneos ácidos  $\gamma$ -alumina, zeólita HY, fosfato de nióbio e ácido nióbico na reação de interesterificação de óleo bruto de macaúba com acetato de metila.

O óleo de macaúba apresentou elevada acidez, em torno de 123,85 mg KOH/g de óleo, e teor de água de 0,81%, similar a encontrada na literatura. A massa molar do óleo foi calculada considerando o óleo como uma mistura de triglicerídeos e ácidos graxos e obteve-se como resultado 393,56 mol/g.

Os catalisadores  $\gamma$ -alumina e zeólita HY foram sintetizados, enquanto o fosfato de nióbio e o ácido nióbico doados pela CBMM foram calcinados, e todos resultaram nas estruturas previstas pela literatura, com propriedades texturais próximas às relatadas.

Todos os catalisadores foram avaliados na reação de interesterificação de óleo de macaúba com acetato de metila, conduzida a 250°C, com razão molar acetato de metila para óleo de 30:1, com 5% de catalisador por 2 horas, e o que apresentou melhor resultado foi a  $\gamma$ -alumina. Os piores resultados foram obtidos para a zeólita HY, provavelmente porque as moléculas de triglicerídeos por serem muito grandes não conseguiram acessar o interior dos poros do catalisador, onde estão concentrados mais sítios ácidos.

O efeito do tempo na interesterificação com  $\gamma$ -alumina foi avaliado e em 1 hora de reação foram obtidos 54,07% de teor total de FAME e triacetina. Este catalisador foi reutilizado por 5 vezes e não apresentou significativa perda de atividade catalítica.

O efeito das variáveis de reação temperatura, massa de catalisador, razão molar acetato de metila para óleo e tempo foram estudados para o catalisador  $\gamma$ -alumina, que apresentou os melhores resultados entre os catalisadores. Todas as reações conduzidas atingiram o estado de equilíbrio em até 3 horas, apresentando, contudo, diferentes taxas de reação.

A temperatura apresentou um efeito positivo sobre a taxa de reação, quanto maior a temperatura, maior a taxa de reação e, portanto, menor o tempo necessário para atingir os teores máximos de FAME e triacetina. Para a reação conduzida a 300 °C, após 120 minutos foi observado um declínio nas frações mássicas de FAME e triacetina, que pode ser resultado da degradação térmica.

Para a reação conduzida a 250 °C a massa de catalisador apresentou significativa influência na taxa de reação, enquanto que para 300 °C este efeito não foi tão significativo. Para a

primeira condição o melhor resultado obtido requisitou 10% de catalisador, enquanto para a segunda condição 2% foram suficientes.

A adição de grandes volumes de solvente não se faz necessária, já que não foi observado significativo aumento de teores de FAME e triacetina para razão molar acetato de metila para óleo 40:1, em relação a razão molar 20:1.

Todas as reações atingiram o equilíbrio em no máximo 120 minutos, exceto as reações sem catalisador. Para as reações conduzidas a 300 °C e com 2% de catalisador, o tempo de reação de 60 minutos foi suficiente para atingir conversões a FAME e triacetina próximas as máximas, independente das razões molares de acetato de metila para óleo utilizadas.

As melhores condições de reação foram obtidas para temperatura de 300 °C, com 2% de  $\gamma$ -alumina, razão molar acetato de metila para óleo de 20:1 em 60 minutos de reação, atingindo 48.96% e 1.84% de teores de FAME e triacetina, o que corresponde a 82.5% de conversão considerando a conversibilidade máxima do óleo de macaúba de 61.6%. Nestas condições, o catalisador pode ser reutilizado por pelo menos 4 ciclos sem perda de atividade.

O trabalho realizado ratificou o potencial do óleo de macaúba como matéria-prima para obtenção de biodiesel e o processo de interesterificação com acetato de metila utilizando catalisadores heterogêneos, principalmente  $\gamma$ -alumina, se apresentou como uma alternativa promissora frente aos processos convencionais utilizados.

## **SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

- ✓ Estudo a reação de interesterificação heterogênea de óleo de macaúba com acetato de metila em reator contínuo;
- ✓ Modelagem computacional do processo de interesterificação de óleo de macaúba utilizando catalisadores heterogêneos;
- ✓ Análise dos compostos intermediários formados durante a reação de interesterificação e sua degradação;
- ✓ Utilização de outros catalisadores heterogêneos, visto que poucas pesquisas foram desenvolvidas utilizando este tipo de catalisador e possui potencial para redução dos custos do processo;

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALMEIDA, F. DE A., CÉSAR, A. DA S., BATISTA, A.P.. Potencial para produção de biodiesel. *Agroanalysis*, 2014.
- AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. ANP. **Anuário Estatístico 2007**. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/wwwanp/publicacoes/anuario-estatistico/2432-anuario-estatistico-2007>>. Acesso em: 22/12/2016.
- AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. ANP. **Anuário Estatístico 2008**. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/wwwanp/publicacoes/anuario-estatistico/2433-anuario-estatistico-2008>>. Acesso em: 22/12/2016.
- AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. ANP. **Anuário Estatístico 2009**. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/wwwanp/publicacoes/anuario-estatistico/2434-anuario-estatistico-2009>>. Acesso em: 22/12/2016.
- AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. ANP. **Anuário Estatístico 2010**. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/wwwanp/publicacoes/anuario-estatistico/2435-anuario-estatistico-2010>>. Acesso em: 22/12/2016.
- AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. ANP. **Anuário Estatístico 2011**. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/wwwanp/publicacoes/anuario-estatistico/2436-anuario-estatistico-2011>>. Acesso em: 22/12/2016.
- AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. ANP. **Anuário Estatístico 2012**. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/wwwanp/publicacoes/anuario-estatistico/2437-anuario-estatistico-2012>>. Acesso em: 22/12/2016.
- AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. ANP. **Anuário Estatístico 2013**. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/wwwanp/publicacoes/anuario-estatistico/2438-anuario-estatistico-2013>>. Acesso em: 22/12/2016.
- AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. ANP. **Anuário Estatístico 2014**. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/wwwanp/publicacoes/anuario-estatistico/2439-anuario-estatistico-2014>>. Acesso em: 22/12/2016.
- AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. ANP. **Anuário Estatístico 2015**. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/wwwanp/publicacoes/anuario-estatistico/2440-anuario-estatistico-2015>>. Acesso em: 22/12/2016.
- AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. ANP. **Anuário Estatístico 2016**. Disponível em: <[http://www.anp.gov.br/wwwanp/images/publicacoes/Anuario\\_Estatistico\\_ANP\\_2016.pdf](http://www.anp.gov.br/wwwanp/images/publicacoes/Anuario_Estatistico_ANP_2016.pdf)>. Acesso em: 22/12/2016.

- AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. ANP. **Boletim Mensal Novembro de 2016**. Disponível em: <[http://www.anp.gov.br/wwwanp/images/publicacoes/boletins-anp/Boletim\\_Mensal\\_do\\_Biodiesel/Boletim\\_Biodiesel\\_NOVEMBRO\\_2016\\_FVP.pdf](http://www.anp.gov.br/wwwanp/images/publicacoes/boletins-anp/Boletim_Mensal_do_Biodiesel/Boletim_Biodiesel_NOVEMBRO_2016_FVP.pdf)>. Acesso em: 22/12/2016
- ARANDA, D.A.G., DE GONCALVES, J.A., PERES, J.S., RAMOS, A.L.D., DE MELO, C.A.R., ANTUNES, O.A.C., FURTADO, N.C., TAFT, C.A. The use of acids, niobium oxide, and zeolite catalysts for esterification reactions. **J. Phys. Org. Chem.** 22, 709–716, 2009. doi:10.1002/poc.1520
- BASSAN, I.A.L., NASCIMENTO, D.R., SAN GIL, R.A.S., DA SILVA, M.I.P., MOREIRA, C.R., GONZALEZ, W.A., FARO, A.C., ONFROY, T., LACHTER, E.R. Esterification of fatty acids with alcohols over niobium phosphate. **Fuel Process. Technol.** 106, 619–624, 2013. doi:10.1016/j.fuproc.2012.09.054
- BATTISTEL, E., CALAPRICE, C., GUALDI, E., REBESCO, E., USAI, E.M.. Co-production of butyrate methyl ester and triacetyl glycerol from tributyrin and methyl acetate. **Appl. Catal. A Gen.** 394, 149–157, 2011. doi:10.1016/j.apcata.2010.12.029
- BERCHMANS, H.J., HIRATA, S.. Biodiesel production from crude *Jatropha curcas* L. seed oil with a high content of free fatty acids. **Bioresour. Technol.** 99, 1716–1721, 2008. doi:10.1016/j.biortech.2007.03.051
- BERGMANN, J.C., TUPINAMBÁ, D.D., COSTA, O.Y.A., ALMEIDA, J.R.M., BARRETO, C.C., QUIRINO, B.F.. Biodiesel production in Brazil and alternative biomass feedstocks. **Renew. Sustain. Energy Rev.** 21, 411–420, 2013. doi:10.1016/j.rser.2012.12.058
- BIODIESELBR. O que é biodiesel. 27/01/2006. Disponível em: <<https://www.biodieselbr.com/biodiesel/definicao/o-que-e-biodiesel.htm>>. Acesso em 15/12/2016.
- BIODIESELBR. Emissão de gases poluentes e biodiesel. 29/01/2006. Disponível em: <<https://www.biodieselbr.com/efeito-estufa/gases/emissoes.htm>>. Acesso em 15/12/2016.
- BOEY, P.L., MANIAM, G.P., HAMID, S.A.. Performance of calcium oxide as a heterogeneous catalyst in biodiesel production: A review. **Chem. Eng. J.** 168, 15–22, 2011. doi:10.1016/j.cep.2011.01.009
- BOURNAY, L., CASANAVE, D., DELFORT, B., HILLION, G., CHODORGE, J.A.. New heterogeneous process for biodiesel production: A way to improve the quality and the value of the crude glycerin produced by biodiesel plants. **Catal. Today** 106, 190–192, 2005. doi:10.1016/j.cattod.2005.07.181
- BRAGA, A.A.C., MORGON, N.H.. Descrições estruturais cristalinas de zeólitos. **Quim. Nova** 30, 178–188, 2007. doi:10.1590/S0100-40422007000100030
- BRASIL. Lei 11.097, de 13 de janeiro de 2005. Introdução do Biodiesel na matriz energética brasileira. Disponível em: <[https://www.planalto.gov.br/ccivil\\_03/\\_Ato2004-2006/2005/Lei/L11097.htm](https://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_Ato2004-2006/2005/Lei/L11097.htm)>. Acesso em: 18/11/2016



- BRASIL. Lei 13.033, de 24 de setembro de 2014. Adição obrigatória de biodiesel ao óleo diesel comercializado com o consumidor final. Disponível em: <[https://www.planalto.gov.br/ccivil\\_03/\\_ato2011-2014/2014/lei/113033.htm](https://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2011-2014/2014/lei/113033.htm)>. Acesso em: 18/11/2016.
- BRASIL. Lei 13.263, de 23 de março de 2016. Percentuais de adição de biodiesel ao óleo diesel comercializado no território nacional. Disponível em: <[http://www.planalto.gov.br/ccivil\\_03/\\_ato2015-2018/2016/lei/L13263.htm](http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2015-2018/2016/lei/L13263.htm)>. Acesso em: 18/11/2016.
- BRITO, A., BORGES, M., OTERO, N.. Zeolite Y as a heterogeneous catalyst in biodiesel fuel production from used vegetable oil. **Energy & Fuels** 3280–3283, 2007. doi:10.1021/ef700455r
- CAMPANELLI, P., BANCHERO, M., MANNA, L.. Synthesis of biodiesel from edible, non-edible and waste cooking oils via supercritical methyl acetate transesterification. **Fuel** 89, 3675–3682, 2010. doi:10.1016/j.fuel.2010.07.033
- CARGNIN, A., JUNQUEIRA, N.T.V., FOGAÇA, C.M.. Potencial da Macaubeira como Fonte de Matéria-prima para Produção de Biodiesel, 2008.
- CASAS, A., RUIZ, J.R., RAMOS, M.J., PÉREZ, Á.. Effects of triacetin on biodiesel quality. **Energy and Fuels** 24, 4481–4489, 2010. doi:10.1021/ef100406b
- CASAS, A., RAMOS, M.J., PÉREZ, Á.. Kinetics of chemical interesterification of sunflower oil with methyl acetate for biodiesel and triacetin production. **Chem. Eng. J.** 171, 1324–1332, 2011a. doi:10.1016/j.cej.2011.05.037
- CASAS, A., RAMOS, M.J., PÉREZ, Á.. New trends in biodiesel production: Chemical interesterification of sunflower oil with methyl acetate. **Biomass and Bioenergy** 35, 1702–1709, 2011b. doi:10.1016/j.biombioe.2011.01.003
- CASAS, A., RAMOS, M.J., PÉREZ, Á.. Production of biodiesel through interesterification of triglycerides with methyl acetate, **Acetate**, 2013a.
- CASAS, A., RAMOS, M.J., PÉREZ, Á.. Methanol-enhanced chemical interesterification of sunflower oil with methyl acetate. **Fuel** 106, 869–872, 2013b. doi:10.1016/j.fuel.2012.11.037
- CÉSAR, A.D.S., ALMEIDA, F.D.A., DE SOUZA, R.P., SILVA, G.C., ATABANI, A.E.. The prospects of using *Acrocomia aculeata* (macaúba) a non-edible biodiesel feedstock in Brazil. **Renew. Sustain. Energy Rev.** 49, 1213–1220, 2015. doi:10.1016/j.rser.2015.04.125
- CHEN, X.Y., ZHANG, Z.J., LI, X.L., LEE, S.W.. Controlled hydrothermal synthesis of colloidal boehmite ( $\gamma$ -AlOOH) nanorods and nanoflakes and their conversion into  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocrystals. **Solid State Commun.** 145, 368–373, 2008. doi:10.1016/j.ssc.2007.11.033
- CORDEIRO, C.S., DA SILVA, F.R., WYPYCH, F., RAMOS, L.P.. Catalisadores heterogêneos para a produção de monoésteres graxos (biodiesel). **Quim. Nova** 34, 477–486, 2011.

doi:10.1590/S0100-40422011000300021

- DI SERIO, M., TESSER, R., PENGMEI, L., SANTACESARIA, E.. Heterogeneous catalysts for biodiesel production. **Energy & Fuels** 22, 207-217, 2008. doi: 10.1021/ef700250g
- DONÁ, G., CARDOZO-FILHO, L., SILVA, C., CASTILHOS, F.. Biodiesel production using supercritical methyl acetate in a tubular packed bed reactor. **Fuel Process. Technol.** 106, 605–610, 2013. doi:10.1016/j.fuproc.2012.09.047
- ENDALEW, A.K., KIROS, Y., ZANZI, R.. Inorganic heterogeneous catalysts for biodiesel production from vegetable oils. **Biomass and Bioenergy** 35, 3787–3809, 2011. doi:10.1016/j.biombioe.2011.06.011
- FADHIL, A.B., AZIZ, A.M., ALTAMER, M.H.. Potassium acetate supported on activated carbon for transesterification of new non-edible oil, bitter almond oil. **Fuel** 170, 130–140, 2016. doi:10.1016/j.fuel.2015.12.027
- FERNANDES, F.M., SILVA, M.S., MARIA, Â., LIMA, F., ROCHA, A.M., SOARES, P.M., KONISHI, F. Biodiesel no mundo e no Brasil: situação atual e cenários futuros. In: 10º Congresso sobre geração distribuída e energia no meio rural. **Anais AGRENER GD 2015**. São Paulo/SP. Universidade de São Paulo, USP, 2015.
- FERRARI, R., FILHO, J.D.A.. Macauba as promising substrate for crude oil and biodiesel production. **J. Agric. Sci. Technol.** 2, 1119–1126, 2012.
- GOEMBIRA, F., MATSUURA, K., SAKA, S.. Biodiesel production from rapeseed oil by various supercritical carboxylate esters. **Fuel** 97, 373–378, 2012. doi:10.1016/j.fuel.2012.02.051
- GOEMBIRA, F., SAKA, S.. Optimization of biodiesel production by supercritical methyl acetate. **Bioresour. Technol.** 131, 47–52, 2013. doi:10.1016/j.biortech.2012.12.130
- GONÇALVES, V.L.C., PINTO, B.P., SILVA, J.C., MOTA, C.J.A.. Acetylation of glycerol catalyzed by different solid acids. **Catal. Today** 133–135, 673–677, 2008. doi:10.1016/j.cattod.2007.12.037
- GONZALEZ, S.L., SYCHOSKI, M.M., NAVARRO-DÍAZ, H.J., CALLEJAS, N., SAIBENE, M., VIEITEZ, I., JACHMANIÁN, I., DA SILVA, C., HENSE, H., OLIVEIRA, J.V.. Continuous catalyst-free production of biodiesel through transesterification of soybean fried oil in supercritical methanol and ethanol. **Energy and Fuels** 27, 5253–5259, 2013. doi:10.1021/ef400869y
- HARA, M.. Environmentally benign production of biodiesel using heterogeneous catalysts. **ChemSusChem** 2, 129–135, 2009. doi:10.1002/cssc.200800222
- KANSEDO, J., LEE, K.T., BHATIA, S.. Biodiesel production from palm oil via heterogeneous transesterification. **Biomass and Bioenergy** 33, 271–276, 2009. doi:10.1016/j.biombioe.2008.05.011
- KARAVALAKIS, G., JOHNSON, K.C., HAJBABAIEI, M., DURBIN, T.D.. Application of low-

- level biodiesel blends on heavy-duty (diesel) engines: Feedstock implications on NO<sub>x</sub> and particulate emissions. **Fuel** 181, 259–268, 2016. doi:10.1016/j.fuel.2016.05.001
- KARMEE, S.K., CHADHA, A.. Preparation of biodiesel from crude oil of *Pongamia pinnata*. **Bioresour. Technol.** 96, 1425–1429, 2005. doi:10.1016/j.biortech.2004.12.011
- KISS, F.E., JOVANOVIĆ, M., BOSKOVIĆ, G.C.. Economic and ecological aspects of biodiesel production over homogeneous and heterogeneous catalysts. **Fuel Process. Technol.** 91, 1316–1320, 2010. doi:10.1016/j.fuproc.2010.05.001
- LAM, M.K., LEE, K.T., MOHAMED, A.R.. Homogeneous, heterogeneous and enzymatic catalysis for transesterification of high free fatty acid oil (waste cooking oil) to biodiesel: A review. **Biotechnol. Adv.** 28, 500–518, 2010. doi:10.1016/j.biotechadv.2010.03.002
- LEPOT, N., VAN BAEL, M.K., VAN DEN RUL, H., D’HAEN, J., PEETERS, R., FRANCO, D., MULLENS, J.. Synthesis of platelet-shaped boehmite and  $\gamma$ -alumina nanoparticles via an aqueous route. **Ceram. Int.** 34, 1971–1974, 2008. doi:10.1016/j.ceramint.2007.07.022
- LOBATO, B. Macaúba é matéria-prima promissora para biodiesel. **Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA)**. 09/12/2014. Disponível em: <<https://www.embrapa.br/busca-de-noticias/-/noticia/2329636/macauaba-e-materia-prima-promissora-para-biodiesel>>. Acesso em 16/11/2016.
- LUZ, A.B. DA. Zeólitas: Propriedades e Usos Industriais, CETEM/CNPq. 1995 doi:10.1017/CBO9781107415324.004
- MACARIO, A., GIORDANO, G., ONIDA, B., COCINA, D., TAGARELLI, A., GIUFFRÈ, A.M.. Biodiesel production process by homogeneous/heterogeneous catalytic system using an acid-base catalyst. **Appl. Catal. A Gen.** 378, 160–168, 2010. doi:10.1016/j.apcata.2010.02.016
- MADDIKERI, G.L., PANDIT, A.B., GOGATE, P.R.. Ultrasound assisted interesterification of waste cooking oil and methyl acetate for biodiesel and triacetin production. **Fuel Process. Technol.** 116, 241–249, 2013. doi:10.1016/j.fuproc.2013.07.004
- MARCHETTI, J.M., MIGUEL, V.U., ERRAZU, A.F.. Heterogeneous esterification of oil with high amount of free fatty acids. **Fuel** 86, 906–910, 2007. doi: 10.1016/j.fuel.2006.09.006
- MARX, S. Glycerol-free biodiesel production through transesterification: a review, **Fuel Process. Technol.** 151, 139–147, 2016. doi: 10.1016/j.fuproc.2016.05.033.
- MCCORMICK, R.L., GRABOSKI, M.S., ALLEMAN, T.L., HERRING, A.M., TYSON, K.S. Impact of biodiesel source material and chemical structure on emissions of criteria pollutants from a heavy-duty engine. **Environ. Sci. Technol.** 35, 1742–1747, 2001. doi:10.1021/es001636t
- MEHER, L.C., VIDYA SAGAR, D., NAIK, S.N.. Technical aspects of biodiesel production by transesterification - A review. **Renew. Sustain. Energy Rev.** 10, 248–268, 2006. doi:10.1016/j.rser.2004.09.002

- MELERO, J.A., IGLESIAS, J., MORALES, G.. Heterogeneous acid catalysts for biodiesel production: current status and future challenges. **Green Chem.** 11, 1285–1308, 2009. doi:10.1039/B902086A
- MENEGHETTI, S.M.P., MENEGHETTI, M.R., BRITO, Y.C.. Transesterification, Some Applications and Biodiesel Production. **Rev. Virtual Química** 5, 63–73, 2013. doi:10.5935/1984-6835.20130007
- NASS, L.L., PEREIRA, P.A.A., ELLIS, D.. Biofuels in Brazil: An overview. **Crop Sci.** 47, 2228–2237, 2007. doi:10.2135/cropsci2007.03.0166
- NAVARRO-DÍAZ, H.J., GONZALEZ, S.L., IRIGARAY, B., VIEITEZ, I., JACHMANIÁN, I., HENSE, H., OLIVEIRA, J.V.. Macauba oil as an alternative feedstock for biodiesel: Characterization and ester conversion by the supercritical method. **J. Supercrit. Fluids** 93, 130–137, 2014. doi:10.1016/j.supflu.2013.11.008
- NOBRE, D.A.C., TROGELLO, E., BORGHETTI, R.A., DAVID, A.M.S. DE S.. Macaúba: Palmeira De Extração Sustentável Para Biocombustível. **Colloq. Agrar.** 10, 92–105, 2014. doi:10.5747/ca.2014.v10.n2.a112
- NOIROJ, K., INTARAPONG, P., LUENGNARUEMITCHAI, A., JAI-IN, S.. A comparative study of KOH/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and KOH/NaY catalysts for biodiesel production via transesterification from palm oil. **Renew. Energy** 34, 1145–1150, 2009. doi:10.1016/j.renene.2008.06.015
- PINTO, A.C., GUARIEIRO, L.L.N., REZENDE, M.J.C., RIBEIRO, N.M., EDNILDO, A.. Biodiesel : An Overview. **J. Braz. Chem. Soc.** 16, 1313–1330, 2005.
- PINZI, S., ROUNCE, P., HERREROS, J.M., TSOLAKIS, A., PILAR DORADO, M. The effect of biodiesel fatty acid composition on combustion and diesel engine exhaust emissions. **Fuel** 104, 170–182, 2013. doi:10.1016/j.fuel.2012.08.056
- REGUERA, F.M., ARAUJO, L.R.R. DE, PICARDO, M.C., BELLO, F.D.O., SCOFIELD, C.F., PASTURA, N.M.R., GONZALEZ, W.D.A.. The use of niobium based catalysts for liquid fuel production. **Mater. Res.** 7, 343–348, 2004. doi:10.1590/S1516-14392004000200021
- ROS, S. DA. **Produção de eteno a partir de etanol utilizando aluminas.** 2012. 138f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos) - Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2012.
- SAHOO, P.K., DAS, L.M.. Process optimization for biodiesel production from Jatropha, Karanja and Polanga oils. **Fuel** 88, 1588–1594, 2009. doi:10.1016/j.fuel.2009.02.016
- SAKA, S., ISAYAMA, Y.. A new process for catalyst-free production of biodiesel using supercritical methyl acetate. **Fuel** 88, 1307–1313, 2009. doi:10.1016/j.fuel.2008.12.028
- SHARMA, Y.C., SINGH, B., UPADHYAY, S.N.. Advancements in development and characterization of biodiesel: A review. **Fuel** 87, 2355–2373, 2008. doi:10.1016/j.fuel.2008.01.014

- SINGH, S.P., SINGH, D. Biodiesel production through the use of different sources and characterization of oils and their esters as the substitute of diesel: A review. **Renew. Sustain. Energy Rev.** 14, 200–216, 2010.. doi:10.1016/j.rser.2009.07.017
- SOUZA, G.K., SCHEUFELE, F.B., PASA, T.L.B., ARROYO, P.A., PEREIRA, N.C.. Synthesis of ethyl esters from crude macauba oil (*Acrocomia aculeata*) for biodiesel production. **Fuel** 165, 360–366, 2016. doi:10.1016/j.fuel.2015.10.068
- SUN, Q., FU, Y., YANG, H., AUROUX, A., SHEN, J.. Dehydration of methanol to dimethyl ether over Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and NbOPO<sub>4</sub> catalysts: Microcalorimetric and FT-IR studies. **J. Mol. Catal. A Chem.** 275, 183–193, 2007. doi:10.1016/j.molcata.2007.06.008
- SUSTERE, Z., MURNIEKS, R., KAMPARS, V.. Chemical interesterification of rapeseed oil with methyl, ethyl, propyl and isopropyl acetates and fuel properties of obtained mixtures. **Fuel Process. Technol.** 149, 320–325, 2016. doi:10.1016/j.fuproc.2016.04.033
- TAN, K.T., LEE, K.T., MOHAMED, A.R.. A glycerol-free process to produce biodiesel by supercritical methyl acetate technology: An optimization study via Response Surface Methodology. **Bioresour. Technol.** 101, 965–969, 2010. doi:10.1016/j.biortech.2009.09.004
- TANABE, K.. Catalytic application of niobium compounds. **Catal. Today** 78, 65–77, 2003. doi:10.1016/S0920-5861(02)00343-7
- TANABE, K., OKAZAKI, S.. Various reactions catalyzed by niobium compounds and materials. **Appl. Catal. A, Gen.** 133, 191–218, 1995. doi:10.1016/0926-860X(95)00205-7
- TRUEBA, M., TRASATTI, S.P..  $\gamma$ -alumina as a support for catalysts: A review of fundamental aspects. **Eur. J. Inorg. Chem.** 3393–3403, 2005. doi:10.1002/ejic.200500348
- USAI, E.M., GUALDI, E., SOLINAS, V., BATTISTEL, E.. Simultaneous enzymatic synthesis of FAME and triacetyl glycerol from triglycerides and methyl acetate. **Bioresour. Technol.** 101, 7707–7712, 2010. doi:10.1016/j.biortech.2010.05.044
- XU, Y., DU, W., LIU, D.. Study on the kinetics of enzymatic interesterification of triglycerides for biodiesel production with methyl acetate as the acyl acceptor. **J. Mol. Catal. B Enzym.** 32, 241–245, 2005. doi:10.1016/j.molcatb.2004.12.013
- ZABETI, M., WAN DAUD, W.M.A., AROUA, M.K.. Activity of solid catalysts for biodiesel production: A review. **Fuel Process. Technol.** 90, 770–777, 2009. doi:10.1016/j.fuproc.2009.03.010
- ZIOLEK, M.. Niobium-containing catalysts—the state of the art. **Catal. Today** 78, 47–64, 2003. doi:10.1016/S0920-5861(02)00340-1