



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA**  
**FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**



**HIDRÓLISE DO ÓLEO DO MESOCARPO DA MACAÚBA (*Acrocomia aculeata*)**  
**UTILIZANDO CATALISADORES HETEROGÊNEOS ÁCIDOS**

**VICTOR JOSÉ ROMÃO DOS SANTOS**

**UBERLÂNDIA – MG**

**2023**



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA  
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA



**HIDRÓLISE DO ÓLEO DO MESOCARPO DA MACAÚBA (*Acrocomia aculeata*)  
UTILIZANDO CATALISADORES HETEROGÊNEOS ÁCIDOS**

Discente: Victor José Romão dos Santos

Orientador: Dr. Ricardo Reis Soares

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia como requisito obrigatório para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química na área de concentração em Desenvolvimento de Processos Químicos.

UBERLÂNDIA – MG

2023

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)  
Sistema de Bibliotecas da UFU, MG, Brasil.

---

S237h Santos, Victor José Romão dos, 1998-  
2023 Hidrólise do óleo do mesocarpo da macaúba (*Acrocomia aculeata*)  
utilizando catalisadores heterogêneos ácidos [recurso eletrônico] /  
Victor José Romão dos Santos. - 2023.

Orientador: Ricardo Reis Soares.  
Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Uberlândia,  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.  
Modo de acesso: Internet.  
Disponível em: <http://doi.org/10.14393/ufu.di.2023.8024>  
Inclui bibliografia.

1. Engenharia Química. I. Soares, Ricardo Reis, 1965-, (Orient.). II.  
Universidade Federal de Uberlândia. Programa de Pós-Graduação em  
Engenharia Química. III. Título.

---

CDU: 66.0

André Carlos Francisco  
Bibliotecário - CRB-6/3408



### ATA DE DEFESA - PÓS-GRADUAÇÃO

Programa de Pós-graduação em:	Engenharia Química				
Defesa de:	Mestrado Acadêmico, 05/2023, PPGEQ				
Data:	9 de fevereiro de 2023	Hora de início:	13:40	Hora de encerramento:	15:40
Matrícula do Discente:	12112EQU012				
Nome do Discente:	Victor José Romão dos Santos				
Título do Trabalho:	Hidrólise do óleo do mesocarpo da macaúba ( <i>Acrocomia aculeata</i> ) utilizando catalisadores heterogêneos ácidos				
Área de concentração:	Desenvolvimento de Processos Químicos				
Linha de pesquisa:	Termodinâmica, Cinética Química e Reatores				
Projeto de Pesquisa de vinculação:	Desenvolvimento de processo catalítico para a conversão do glicerol e/ou sorbitol a combustíveis e insumos químicos				
ODS-ONU:	ODS 7 - Energia Limpa e Acessível; ODS 9 - Indústria, Inovação e Infraestrutura; ODS 13 - Ação contra a mudança global do clima; ODS 17 - Parcerias e Meios de Implementação				

Reuniu-se no Auditório Giulio Massarani, Sala 1K228 da Faculdade de Engenharia Química, Bloco 1K, UFU *Campus* Santa Mônica, a Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, assim composta: Professores Doutores: Sandra Cristina Dantas - DEQ/UFTM, Moilton Ribeiro Franco Junior - FEQUI/UFU e Ricardo Reis Soares - PPGEQ/UFU, orientador do candidato.

Iniciando os trabalhos o presidente da mesa, Prof. Dr. Ricardo Reis Soares, apresentou a Comissão Examinadora e o candidato, agradeceu a presença do público, e concedeu ao discente a palavra para a exposição do seu trabalho. A duração da apresentação do discente e o tempo de arguição e resposta foram conforme as normas do Programa.

A seguir, o presidente concedeu a palavra, pela ordem sucessivamente aos examinadores, que passaram a arguir o candidato. Ultimada a arguição, que se desenvolveu dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu o resultado final, considerando o candidato:

Aprovado

Esta defesa faz parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre.

O competente diploma será expedido após cumprimento dos demais requisitos, conforme as normas do Programa, a legislação pertinente e a regulamentação interna da UFU.



Documento assinado eletronicamente por **Ricardo Reis Soares, Professor(a) do Magistério Superior**, em 09/02/2023, às 18:17, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Moilton Ribeiro Franco Junior, Professor(a) do Magistério Superior**, em 09/02/2023, às 18:28, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Sandra Cristina Dantas, Usuário Externo**, em 10/02/2023, às 08:00, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site [https://www.sei.ufu.br/sei/controlador\\_externo.php?acao=documento\\_conferir&id\\_orgao\\_acesso\\_externo=0](https://www.sei.ufu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0), informando o código verificador **4223213** e o código CRC **D095326E**.

*Àqueles que sempre me apoiaram nessa jornada.*

## AGRADECIMENTOS

Gratidão é o sentimento que melhor descreve essa etapa de extrema importância na minha vida. Certamente, cheguei até aqui por acreditar muito nos desígnios de Deus. Obrigado por animar as minhas forças Senhor, e por me conduzir pelos caminhos mais seguros enquanto ampliava meus horizontes através do conhecimento adquirido a cada dia.

Agradeço especialmente aos meus pais, Juliana Maria e José Geraldo, que sempre acreditaram no meu potencial e que muito me apoiaram nesta trajetória. Obrigado pelo admirável exemplo de vida e por serem meu porto seguro. E às irmãs, Polyana, Laura e Luísa, pelos momentos felizes que vivemos e pelas boas conversas que tivemos.

Sou grato às minhas avós, Felipa e Cornélia, por cuidarem de mim através de suas orações e ensinamentos carregados de sabedoria e transmitidos com entusiasmo. Obrigado também aos meus demais familiares e amigos. Inclusive, às amigadas que fiz ao longo dos dois últimos anos. Vocês tornaram tudo mais alegre.

Agradeço aos colegas e amigos do laboratório pela colaboração, conversas e experiências compartilhadas; em especial, Ivan, Diogo, Hídila, Izabela, Naiara, Maria Clara, Gabriel, Ana Gabriela, Pablo e Délio. Aos técnicos: Rafael, por ajudar com as análises de FRX; Ulysses, pelo suporte na oficina mecânica; Roni, por auxiliar com as análises de DRX; e a todos os demais colaboradores e alunos da Faculdade de Engenharia Química (FEQUI/UFU) e Instituto de Química (IQ/UFU) que, de alguma maneira, contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho acadêmico.

Ao professor Dr. Ricardo Reis Soares, por transmitir seus conhecimentos através da orientação e assuntos complementares; ao professor Dr. Carlos Augusto Colombo do Centro de Pesquisa e Desenvolvimento de Recursos Genéticos Vegetais do Instituto Agrônomo de Campinas (CPDRGV/IAC), pelo fornecimento do óleo de macaúba utilizado neste estudo; à Universidade Federal de Uberlândia, com ênfase na FEQUI, pela infraestrutura disponível; e ao CNPq pelo financiamento desta pesquisa através do Projeto MAI-DAI (RFS Consulting); ficam registrados os meus sinceros agradecimentos.

*O que habita no esconderijo do Altíssimo e descansa à sombra do Onipotente  
diz ao SENHOR: Meu refúgio e meu baluarte, Deus meu, em quem confio.*

*Salmos 91, 1-2*



## SUMÁRIO

<b>LISTA DE FIGURAS .....</b>	<b>i</b>
<b>LISTA DE TABELAS.....</b>	<b>ii</b>
<b>LISTA DE ABREVIATURAS .....</b>	<b>iii</b>
<b>RESUMO .....</b>	<b>iv</b>
<b>ABSTRACT .....</b>	<b>v</b>
<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
<b>1.1 Justificativa .....</b>	<b>4</b>
<b>1.2 Objetivos.....</b>	<b>5</b>
1.2.1 Objetivo geral .....	5
1.2.2 Objetivos específicos .....	5
<b>2 REFERENCIAL TEÓRICO.....</b>	<b>6</b>
<b>2.1 Contextualização do tema .....</b>	<b>6</b>
<b>2.2 Potencial da macaúba para a geração de bioprodutos.....</b>	<b>7</b>
<b>2.3 Características dos óleos de macaúba.....</b>	<b>10</b>
<b>2.4 Rotas consolidadas para a produção de SAF.....</b>	<b>11</b>
<b>2.5 Rota alternativa na área da oleoquímica.....</b>	<b>12</b>
<b>2.6 Hidrólise de óleos vegetais .....</b>	<b>13</b>
<b>2.7 Solubilidade de óleos em H<sub>2</sub>O.....</b>	<b>14</b>
<b>2.8 Catálise heterogênea mediante sítios ácidos.....</b>	<b>15</b>
<b>3 MATERIAL E MÉTODOS.....</b>	<b>16</b>
<b>3.1 Obtenção e caracterização do óleo de macaúba .....</b>	<b>16</b>
3.1.1 Índice de acidez.....	17
3.1.2 Massa Específica.....	17
3.1.3 Teor de Água .....	17
<b>3.2 Obtenção e caracterização dos suportes mesoporosos .....</b>	<b>18</b>
3.2.1 Análise textural .....	18

3.2.2 Difração de raios-X (DRX).....	18
3.2.3 Dessorção de amônia (NH <sub>3</sub> ) à temperatura programada (DTP-NH <sub>3</sub> ).....	19
<b>3.3 Procedimento experimental da reação .....</b>	<b>20</b>
<b>3.4 Procedimentos analíticos.....</b>	<b>21</b>
<b>3.5 Quantificação das fases orgânica e aquosa .....</b>	<b>22</b>
3.5.1 Balanço de massa.....	23
<b>3.6 Parâmetros cinéticos da reação de hidrólise .....</b>	<b>24</b>
<b>3.6 Planejamento de experimentos.....</b>	<b>29</b>
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>30</b>
4.1 Caracterização do óleo de macaúba.....	31
4.2 Caracterização dos catalisadores .....	33
4.3 Teste catalítico .....	35
4.4 Estudo cinético .....	38
<b>5 CONCLUSÃO .....</b>	<b>43</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>44</b>
<b>ANEXO I – PADRÃO FAME Mix (C8-C24) .....</b>	<b>52</b>
<b>ANEXO II – PROPOSTA DE TRABALHO FUTURO .....</b>	<b>53</b>

**LISTA DE FIGURAS**

Figura 1 — Reação de hidrólise de um triacilglicerídeo.....	3
Figura 2 — Três estágios da hidrólise do TAG. ....	4
Figura 3 — Populações naturais de <i>Acrocomia aculeata</i> . ....	8
Figura 4 — O fruto da macaúba e suas possíveis aplicações e usos. ....	9
Figura 5 —Biorrefinaria baseada em oleoquímica. ....	13
Figura 6 — Hidrólise do completa do triacilglicerídeo.....	14
Figura 7 — Representação dos sítios ácidos de Lewis (azul) e de Brønsted (vermelho) em sistemas catalíticos de óxidos metálicos ácidos. ....	15
Figura 8 — Comparativo da composição do óleo de macaúba.....	32
Figura 9 — Difrátogramas de DRX dos suportes calcinados. ....	33
Figura 10 — Perfil de DTP-NH <sub>3</sub> dos suportes mesoporosos.....	34
Figura 11 — Conversão de triacilglicerídeos (TAG).....	38
Figura 12 — Rendimento em mono e diacilglicerídeos (MAG+DAG).....	40
Figura 13 — Rendimento em ácidos graxos livres totais (AGL).....	40
Figura 14 — Mols de glicerol na fase aquosa. ....	41
Figura 15 — Cromatogramas correspondentes ao padrão FAME Mix (C8-C24). ....	52
Figura 16 — Difrátogramas de DRX dos catalisadores calcinados. ....	55
Figura 17 — Perfil de DTP-NH <sub>3</sub> dos catalisadores contendo estanho.....	56

**LISTA DE TABELAS**

Tabela 1 — Produção mundial dos principais óleos vegetais: (Visualização de <i>commodities</i> ).	6
Tabela 2 — Ácidos graxos dos óleos da polpa e da semente da macaúba.....	10
Tabela 3 — Condições reacionais utilizadas na reação de hidrólise.....	20
Tabela 4 — Condições cromatográficas. ....	21
Tabela 5 — Planejamento experimental para o estudo cinético. ....	30
Tabela 6 — Caracterização físico-química do óleo de macaúba. ....	31
Tabela 7 — Propriedades texturais dos suportes calcinados.....	33
Tabela 8 — Dados quantitativos da DTP-NH <sub>3</sub> dos suportes calcinados.....	35
Tabela 9 — Comparativo dos parâmetros reacionais em diferentes temperaturas de reação. .	36
Tabela 10 — Comparativo dos parâmetros cinéticos em diferentes temperaturas de reação. .	39
Tabela 11 — Ácidos Graxos correspondentes ao padrão de FAME Mix (C8-C24).....	52
Tabela 12 — Propriedades texturais dos catalisadores calcinados. ....	54
Tabela 13 — Dados quantitativos da DTP-NH <sub>3</sub> dos catalisadores calcinados. ....	56

**LISTA DE ABREVIATURAS**

AGL	Ácido Graxo Livre
ANAC	Agência Nacional de Aviação Civil
ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
AOAC	Association of Official Analytical Chemists
APR	Aqueous Phase Reforming
ASTM	American Society for Testing and Materials
ATJ	Alcohol-to-Jet
BET	Brunauer, Emmett e Telle
BioQAv	Bioquerosene de Aviação
CORSIA	Carbon Offsetting and Reduction Scheme for International Aviation
DAG	Diacilglicerídeo
DSHC	Direct Sugars in Hydrocarbons
DRX	Difração de Raios-X
DTP	Dessorção à Temperatura Programada
FRX	Fluorescência de Raios-X
FT	Fischer-Tropsch
HEFA	Hydroprocessing of Esters and Fatty Acids
HFS	Hydroprocessing of Fermented Sugars
HVO	Hydrotreatment of Vegetable Oil
IATA	International Air Transport Association
ICAO	International Civil Aviation Organization
ICSD	Inorganic Crystal Structure Database
INOCAS	Innovative Oil and Carbon Solution
MAG	Monoacilglicerídeo
OEM	Óleo do Endosperma da Macaúba
OMM	Óleo do Mesocarpo da Macaúba
SAF	Sustainable Aviation Fuel
SIP	Synthetic Isoparaffins
TAG	Triacilglicerídeo
USDA	United States Department of Agriculture

## RESUMO

A crescente demanda global de energia e as preocupações ambientais com a emissão de gases de efeito estufa, como o dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) e metano ( $\text{CH}_4$ ), que intensificam o aquecimento global, associado à redução das reservas de combustíveis fósseis, vem causando um aumento em pesquisas e desenvolvimento de tecnologias para a produção de combustíveis verdes em substituição ao uso de combustíveis não renováveis. Essa abordagem vem ganhando mais destaque nos últimos anos com estabelecimento da meta por parte das companhias aéreas em reduzir as emissões de  $\text{CO}_2$  através do uso de misturas contendo 50% de querosene de aviação verde. Recentemente, o GPCATT da UFU apresentou uma contribuição tecnológica que compreende uma sequência de processos Hidrólise-Reforma-Hidrogenação-Desoxigenação que leva à produção de biocombustíveis, mas também a outros produtos com alto valor agregado. No intuito de melhorar e escalonar esta tecnologia, o principal objetivo desta dissertação foi contribuir no estudo do processo inicial de hidrólise de óleos vegetais. Buscou-se, portanto, avaliar a performance de diferentes catalisadores ácidos na hidrólise do óleo do mesocarpo do fruto da macaúba (OMM) – oleaginosa altamente promissora – em reator batelada, comparando as respectivas performances catalíticas. Estes catalisadores foram previamente caracterizados por Fisissorção de  $\text{N}_2$ , Difração de Raios-X (DRX), Dessorção de amônia à Temperatura Programada (DTP- $\text{NH}_3$ ) e Fluorescência de Raios-X (FRX). Os resultados das caracterizações mostraram que a presença de sítios ácidos cuja densidade e força dos sítios cresceram na seguinte ordem:  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3 > \text{MCM-41} > \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 > 10\text{Sn}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Isto pode explicar a diferença na evolução da performance catalítica. Apesar da presença de reação homogênea, todos os catalisadores apresentaram atividade catalítica e seletividade à formação de ácido oleico (C18:1) e palmítico (C16:0). Em seguida, realizou-se um estudo cinético utilizando a  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , que foi o melhor catalisador, mediante planejamento experimental. A constante cinética aparente obtida a 250 °C ( $k_{250}$ ) foi aproximadamente, 30 vezes maior do que a da reação homogênea, com uma energia de ativação aparente de  $6,92 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

**Palavras-chave:** hidrólise, macaúba,  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , ácidos graxos livres, biocombustíveis.

## ABSTRACT

The growing global demand for energy and environmental concerns with the emission of greenhouse gases, such as carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) and methane (CH<sub>4</sub>), which intensify global warming, associated with the reduction of fossil fuel reserves, has been causing a increase in research and development of technologies for the production of green fuels to replace the use of non-renewable fuels. This approach has gained more prominence in recent years with airlines setting a goal to reduce CO<sub>2</sub> emissions through the use of blends containing 50% green aviation kerosene. Recently, GPCATT/UFU presented a technological contribution comprising a sequence of Hydrolysis-Reform-Hydrogenation-Deoxygenation processes that lead to the production of biofuels, but also to other products with high added value. In order to improve and scale up this technology, the main objective of this dissertation was to contribute to the study of the initial hydrolysis process of vegetable oils. Therefore, an attempt was made to evaluate the performance of different acid catalysts in the hydrolysis of macauba fruit mesocarp oil (OMM) – a highly promising oleaginous plant – in a batch reactor, comparing the respective catalytic performances. These catalysts were previously characterized by N<sub>2</sub> Physisorption, X-Ray Diffraction (XRD), Temperature Programmed Ammonia Desorption (DTP-NH<sub>3</sub>) and X-Ray Fluorescence (XRF). The results of the characterizations showed that the presence of acid sites whose density and strength of the sites grew in the following order: This may explain the difference in the evolution of catalytic performance. Despite the presence of homogeneous reaction, all catalysts showed catalytic activity and selectivity to the formation of oleic acid (C18:1) and palmitic acid (C16:0). Then, a kinetic study was carried out using  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, which was the best catalyst, through experimental design. The apparent kinetic constant obtained at 250 °C ( $k_{250}$ ) was approximately 30 times greater than that of the homogeneous reaction, with an apparent activation energy of 6.92 kJ·mol<sup>-1</sup>.

**Keywords:** hydrolysis, tin,  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, free fatty acids, oleic acid.

## 1 INTRODUÇÃO

A sociedade contemporânea, além do acesso popularizado à informação, convive com um grande aumento populacional, além de um desenvolvimento industrial e tecnológico, no qual a energia é um elemento fundamental. Logo, o consumo energético mundial aumentará nos próximos anos; porém, com a exigência da sustentabilidade, a geração de energia e produtos demandará o uso cada vez maior de fontes limpas (VISIOLI; CASTILHOS; SILVA, 2019).

Neste cenário, a sociedade de uma maneira geral – governos, empresas, pesquisadores – é estimulada a buscar tecnologias sustentáveis para a produção energética e de produtos utilizando matérias-primas renováveis (MIZIK; GYARMATI, 2021). Neste sentido, e considerando que o setor aéreo (ICAO, 2018) é responsável por 2% das emissões de CO<sub>2</sub>, este estabeleceu como meta até 2050, o uso de combustíveis de aviação contendo pelo menos 50% produzidos de fontes renováveis.

Segundo a Agência Nacional de Aviação Civil (ANAC, 2019), a indústria de aviação tem demonstrado interesse na linha de pesquisa de combustíveis mais sustentáveis. Desde que seu uso seja eficaz, eficiente e vantajoso, do ponto de vista ambiental, social e econômico, e diversas variáveis sejam observadas, entre as quais podemos citar a segurança, primeira e mais importante, pois as propriedades especificadas devem estar rigorosamente dentro dos padrões determinados pelo comitê de normas da Sociedade Americana para Testes e Materiais (sigla em inglês: ASTM, 1964); a compatibilidade com materiais; a fungibilidade (*drop-in*) com o combustível comum de aviação, o que significa dizer que estes combustíveis alternativos devem ser constituídos estritamente por hidrocarbonetos e funcionarem de maneira idêntica ao combustível de aviação derivado do petróleo, possuindo a capacidade de permanecerem líquidos a temperaturas muito baixas, associada à densidade de energia suficiente; e a sustentabilidade.

Dentre as rotas atuais, aquela onde o Bioquerosene de Aviação (BioQAv) é obtido de óleos vegetais e gorduras através do Hidroprocessamento de Ésteres e Ácidos Graxos (HEFA) apresenta maior destaque e representa quase a totalidade do BioQAv usado nas misturas usadas no momento nas aeronaves em voos comerciais (principalmente na Escandinávia). Logo, a busca por oleaginosas ou fontes de lipídeos se torna cada vez mais importante para atender a esta grande demanda de produção de forma sustentável. Ou seja, busca-se culturas com alta qualidade/adequabilidade e produtividade em óleo, que possam ser produzidas em larga escala e de forma contínua, inclusive aproveitando seus resíduos, com



baixa necessidade de irrigação e uso de defensivos e fertilizantes e que, não disputem o uso da terra com a produção de alimentos. Dentro deste contexto, o óleo de macaúba vem se tornando cada vez atrativo pelos mercados nacional e internacional não somente como fonte para a produção de BioQAv, mas também para bioprodutos com maior valor agregado para diferentes segmentos: farmacêutico, alimentos e cosméticos.

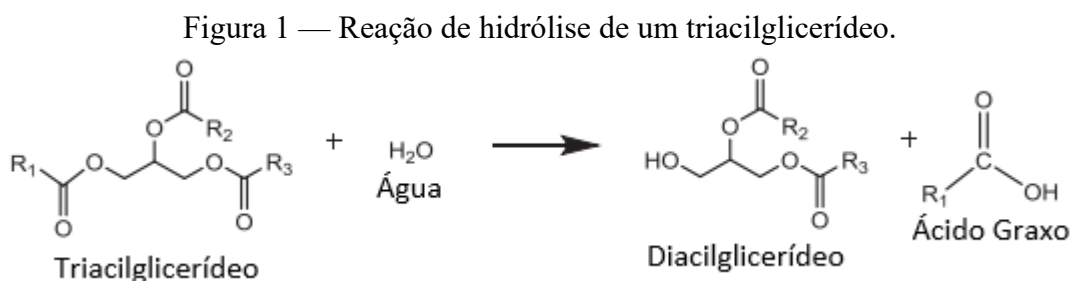
O óleo de macaúba é obtido a partir da extração do fruto da palmeira *Acrocomia aculeata* (Jacq.) Lodd. ex Mart., da família *Arecaceae*, nativa de florestas tropicais da América do Sul, facilmente encontradas dispersas em áreas do Cerrado Brasileiro. A produtividade do óleo de macaúba é estimada em 4000 kg por hectare, permitindo que seja favoravelmente comparado com o óleo de palma, extraído do fruto do dendezeiro (*Elaeis guineenses*), palmeira originária da África, com uma produtividade de 6500 kg por hectare (CRUZ *et al.*, 2021). Devido à elevada produtividade de óleo não-comestível, em decorrência do alto índice de acidez e composição química, o óleo de macaúba, seja da polpa ou da semente, é muito promissor para a produção de diesel verde, BioQAv (MOREIRA; REZENDE; PASA, 2020), além de outros produtos.

Atualmente no Brasil, a produção do óleo de macaúba está centrada no extrativismo. Apenas no âmbito nacional o mercado consumidor deste óleo é estimado em 200 mil toneladas anuais, em substituição ao óleo de palma, ocupando este posto (EMBRAPA, 2019). No entanto, há iniciativas que visam o desenvolvimento da cadeia produtiva desta oleaginosa com o objetivo de torná-la uma das principais fontes de óleo vegetal renovável do mundo. Dentre estas, destacam-se a atuação da empresa INOCAS (2019), nas regiões do Alto Paranaíba (MG), Vale do Paraíba (SP) e Nordeste Paraense (PA); e a Plataforma de Bioquerosene e Renováveis da Zona da Mata, em Juiz de Fora (MG), que visa produzir 230 milhões de litros de bioquerosene em 2031 (BIODIESELBR, 2019).

Além da rota HEFA, credenciada pela ASTM e pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP (Resolução nº 856, 2021), o processo de Hidrogenação de Óleos Vegetais (HVO) vem ganhando importância como alternativa na produção de biocombustíveis devido à disponibilidade ou possibilidade de hidrogênio verde. Há dois anos (janeiro/2021), a *holding* ECB firmou contrato com as empresas BP e SHELL para o fornecimento de mais de 500 milhões de litros de diesel verde por ano a partir de 2024. A fábrica está sendo construída no Paraguai e pretende usar a energia hidrelétrica para produção do Hidrogênio verde. A produção de BioQAv dentro deste processo para aplicação efetiva composição dos “*blends*” de QAv. deverá acontecer a partir de 2025 (EXAME, 2021).

No sentido de contribuir para desenvolvimento de processo para a produção de BioQAv via oleoquímica, o Grupo de Pesquisa em Processos Catalíticos e Termoquímicos da Universidade Federal de Uberlândia, sob a liderança do Prof. Ricardo Reis Soares, desenvolveu tecnologia a partir de trabalho pioneiro de Díaz (2012), que leva à produção dos supracitados biocombustíveis, mas também pode possibilitar a formação de outros produtos de alto valor agregado. Os glicerídeos do óleo são hidrolisados para formar glicerol e ácidos graxos (saturados e insaturados). Na sequência, é realizada a reforma em fase aquosa (sigla em inglês: APR) do glicerol visando a obtenção de hidrogênio verde (H<sub>2</sub>), utilizado na hidrogenação dos ácidos graxos insaturados, e os ácidos graxos saturados obtidos são desoxigenados para a obtenção de hidrocarbonetos. Com as condições reacionais e catalisador adequados, pode ocorrer a conversão do glicerol resultante da hidrólise, levando à formação de hidrogênio e dióxido de carbono *in situ*. Neste caso, o hidrogênio obtido pode ser utilizado na chamada hidrólise-hidrogenação de ácidos graxos insaturados, ou seja, as etapas podem ser realizadas de maneira integrada, utilizando o mesmo catalisador (CRISÓSTOMO; ALMEIDA; SOARES, 2021. Patente Brasileira: BR10201800427).

A hidrólise de óleos vegetais (Figura 1) trata-se de uma reação entre o Triacilglicerídeo (TAG) proveniente do óleo e a água, ocorrendo com ou sem a utilização de catalisadores, utilizados para aumentar a velocidade da reação e favorecer a seletividade de determinados produtos de interesse. Basicamente, acontece em três estágios, com o consumo de uma molécula de água e a liberação de uma molécula de Ácido Graxo Livre (AGL) em cada um destes e no final da reação, uma molécula de glicerol é obtida (WANG *et al.*, 2012).

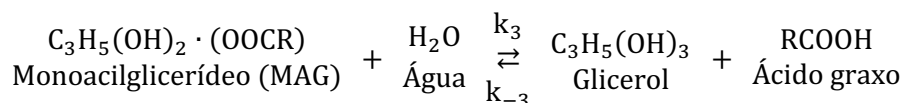
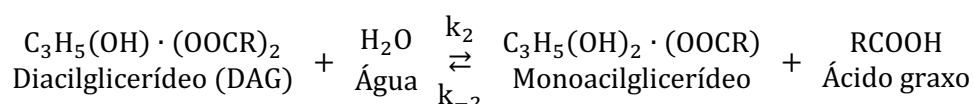
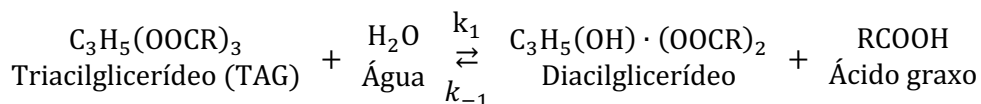


Fonte: Adaptado de FAROBIE; MATSUMURA, 2017.

A etapa de produção de AGL, é uma reação reversível e de primeira ordem em relação ao TAG, podendo ser realizada em reator batelada e/ou de leito fixo, em meio líquido-líquido ou gás-líquido, sob condições de pressão e temperatura moderadas ou elevadas (PATIL *et al.*, 1988a; WANG *et al.*, 2012). Nos três estágios da hidrólise de um TAG, inicialmente, ocorre a reação entre este e água formando o Diacilglicerídeo (DAG) e um

AGL. Em seguida, esse DAG reage com mais uma molécula de água, formando uma molécula de Monoacilglicerídeo (MAG) e mais um AGL. Na etapa final, a molécula de MAG reage com mais uma molécula de água formando glicerol e outra molécula de AGL, como é mostrado na Figura 2.

Figura 2 — Três estágios da hidrólise do TAG.



Fonte: Adaptado de ALENEZI *et al.*, 2009.

## 1.1 Justificativa

O processo de extração dos frutos da macaúba apresenta uma dificuldade na manutenção da qualidade do óleo, pois quando os estes estão maduros desprendem do cacho e caem no chão. Ao entrarem em contato com o solo, sofrem contaminação por microorganismos e consequente deterioração e alteração em praticamente toda a sua estrutura, adquirindo altos índices de acidez, o que o torna inadequado para o consumo animal. No entanto, esta característica não representa um problema para a obtenção de biocombustíveis a partir da reação de hidrólise e de outras etapas subsequentes da rota hidrólise-reforma-hidrogenação-desoxigenação. Porém, para o balanço de massa é necessário conhecer a composição inicial do óleo, de modo a quantificar de maneira correta os ácidos graxos livres (AGL) presentes antes da reação, permitindo a obtenção de resultados confiáveis dos parâmetros cinéticos (MOREIRA; REZENDE; PASA, 2020).

Ademais, para escalar essa tecnologia, deve-se desenvolver novos catalisadores, determinar os modelos cinéticos e modelar todo sistema para otimização das possíveis biorrefinarias. Logo é importante estudar cada processo individualmente. Portanto, a reação de hidrólise dos óleos vegetais é um importante objeto de estudo a ser otimizado e uma das etapas principais para o desenvolvimento do diesel e querosene verdes de aviação

(CRISÓSTOMO; ALMEIDA; SOARES, 2021; FREITAS *et al.*, 2021). Nesse sentido, a execução deste estudo é justificada por sua contribuição para ampliação do conhecimento científico, através da necessidade de pesquisa e proposição de métodos aplicáveis a reação de hidrólise do óleo de macaúba utilizando catalisadores heterogêneos ácidos, fornecendo informações relevantes para desenvolvimento de bioprodutos de alto valor agregado, bem como hidrocarbonetos renováveis, e assim, complementar ou até mesmo substituir uso do combustível comum de aviação, contribuindo para assegurar a sustentabilidade econômica de diversas empresas, incluindo as do setor aéreo.

## 1.2 Objetivos

### 1.2.1 Objetivo geral

Avaliar catalisadores ácidos e desenvolver a cinética da reação de hidrólise do óleo de mesocarpo da macaúba, uma das etapas inerentes à produção de biocombustíveis entre outros produtos.

### 1.2.2 Objetivos específicos

A partir do objetivo geral desta pesquisa, os seguintes objetivos específicos foram delineados:

- Caracterização da amostra de óleo de macaúba, através de curvas de calibração para avaliar a quantidade de ácidos graxos livres presentes antes da reação de hidrólise;
- Preparar, caracterizar e avaliar catalisadores para as reações catalíticas supracitadas;
- Estudos dos parâmetros cinéticos e reacionais (conversão, seletividade e rendimento) avaliando a melhor condição para a reação, objetivando a máxima conversão dos glicerídeos em ácidos graxos livres.

## 2 REFERENCIAL TEÓRICO

### 2.1 Contextualização do tema

Inicialmente, o emprego de óleos vegetais como combustível foi proposto pelo engenheiro francês Rudolf Diesel, no final do século XIX, na Feira Mundial de Paris – onde apresentou um motor de ignição por compressão alimentado com óleo de amendoim. Nesse contexto, a geração de biocombustíveis através do uso de óleos vegetais no âmbito global, incide sobre as principais *commodities* relacionadas à produção desta matéria-prima. Atualmente, a palma e a soja ocupam este posto (SOUZA; SEABRA; NOGUEIRA, 2017).

De acordo com o Serviço Agrícola Estrangeiro do Departamento de Agricultura dos Estados Unidos (sigla em inglês: USDA, 2022), a despeito de uma série de impactos no mercado global de oleaginosas desencadeada pela invasão da Rússia à Ucrânia, maior produtor de girassol, até outubro deste ano foram produzidas mais de 219 milhões de toneladas métricas dos mais importantes óleos vegetais na safra 2022/23, conforme mostrado na Tabela 1.

Tabela 1 — Produção mundial dos principais óleos vegetais: (Visualização de *commodities*).

Óleo vegetal (10 <sup>6</sup> ·t)	2018/19	2019/20	2020/21	2021/22	Out 2022/23
Coco	3,66	3,49	3,46	3,59	3,59
Algodão	4,94	5,09	4,81	4,97	5,10
Oliva	3,16	3,15	2,93	3,29	2,82
Palma (polpa)	74,18	73,03	73,08	75,93	79,16
Palma (semente)	8,57	8,51	8,42	8,71	9,08
Amendoim	5,82	6,21	6,41	6,51	6,50
Colza	27,80	28,14	29,11	29,07	31,53
Soja	56,06	58,52	59,23	59,32	61,90
Girassol	19,60	21,11	19,03	19,85	20,14
Total	203,80	207,25	206,47	211,24	219,82

Fonte: Adaptado do USDA, 2022.

Os biocombustíveis podem ser classificados como sendo de primeira, segunda e terceira geração, dependendo do tipo de matéria-prima, tecnologia de processamento e nível

de desenvolvimento. Por exemplo, quando produzidos diretamente a partir de matérias-primas como açúcares e óleos vegetais, utilizando técnicas convencionais são considerados como biocombustíveis de primeira geração (ETIM; MUSONGE; ELOKA-EBOKA, 2020).

Até o momento, o biodiesel é uma das formas mais notáveis de energia renovável difundidas, podendo ser obtido a partir de óleos vegetais, bem como de outras biomassas, como gorduras animais e microalgas (FAROBIE; MATSUMURA, 2017). Contudo, o querosene verde de aviação se revela como outra importante solução energética, principalmente para este setor, que apesar dos impactos gerados pela pandemia de Covid-19 no transporte aéreo nos últimos anos, este se mantém como um dos mais importantes pilares da globalização, sabendo que as projeções apontam um grande aumento no número de passageiros aéreos, podendo duplicar nas duas próximas décadas (VELA-GARCIA, 2021).

Em 2018, a Organização Internacional de Aviação Civil (sigla em inglês: ICAO) se comprometeu com a terceira fase do Esquema de Compensação e Redução de Carbono para a Aviação Internacional (CORSIA), visando cortar as emissões líquidas de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) pela metade até 2050 em comparação com os níveis de 2005, reduzindo a dependência de combustíveis convencionais de aviação.

## **2.2 Potencial da macaúba para a geração de bioprodutos**

Os esforços para garantir recursos energéticos a longo prazo, buscam encontrar novas fontes de energia, técnica e economicamente competitivas, ambientalmente aceitáveis e facilmente disponíveis (DOMÍNGUEZ-BARROSO *et al.*, 2016; KANG *et al.*, 2021). A busca pela diversificação da matriz energética sustentável incentiva a realização de estudos da produção de biocombustíveis a partir de diferentes matérias-primas agrícolas como o óleo de girassol, palma, milho, entre tantos outros, bem como incentiva a utilização de óleos residuais reciclados e outros resíduos vegetais (SOUZA; SEABRA; NOGUEIRA, 2017).

Sendo assim, macaúba (*Acrocomia aculeata*), detém um grande potencial para a produção de energia renovável por fornecer elevados rendimento e qualidade dos óleos obtidos da extração de seus frutos. As populações desta palmeira podem produzir de 1.500 a 5.000 kg de óleo por hectare por ano, ficando atrás somente da palma (*Elaeis guineenses*), também conhecida como dendezeiro. Essa marca é atingida após 4 anos de crescimento, com expectativa para manter-se por mais de 100 anos (LOPES *et al.*, 2013).

Essas características têm promovido desenvolvimento acelerado do processo de domesticação da espécie, que é amplamente distribuída no continente americano, desde o sul

do México até o norte da Argentina, comumente presente em florestas semidecíduas, áreas de pastagens, cerrados, afloramentos rochosos e encostas, sendo um elemento dominante das paisagens da América do Sul (HENDERSON; GALEANO; BERNAL, 1995<sup>1</sup> *apud* CARREÑO-BARRERA *et al.*, 2021).

Outros aspectos importantes da macaúba são: capacidade de crescer em áreas de baixa pluviosidade, alta resistência a pragas e alta resistência a variações de temperatura (LOPES *et al.*, 2013; NAVARRO-DÍAZ *et al.*, 2014). No entanto, a morfologia e as características físico-químicas exibidas pelas populações naturais de *Acrocomia aculeata* (Figura 3) ao longo de sua área de distribuição são distintas. De acordo com Alves (2022, p. 3), no Brasil, esse fenômeno ocorre:

possivelmente como resposta adaptativa às diferentes condições edafoclimáticas das regiões brasileiras onde são encontradas. Essa variabilidade presente na espécie pode ser explorada em programas de melhoramento genético, que visam à produção de cultivares uniformes e com características agronômicas de interesse.

Figura 3 — Populações naturais de *Acrocomia aculeata*.



Fonte: Adaptado de ALVES, 2022.  
Legenda: A: Luz – MG; B: Dourado – SP.

Essa iniciativa é justamente uma das áreas de atuação da *Innovative Oil and Carbon Solution* – INOCAS, uma empresa brasileira que propõe a regeneração de áreas de pastagens degradadas por meio do plantio da palmeira macaúba, aplicando a política de desmatamento zero e sem reduzir a produção de alimentos. Com isso, desenvolvendo a cadeia

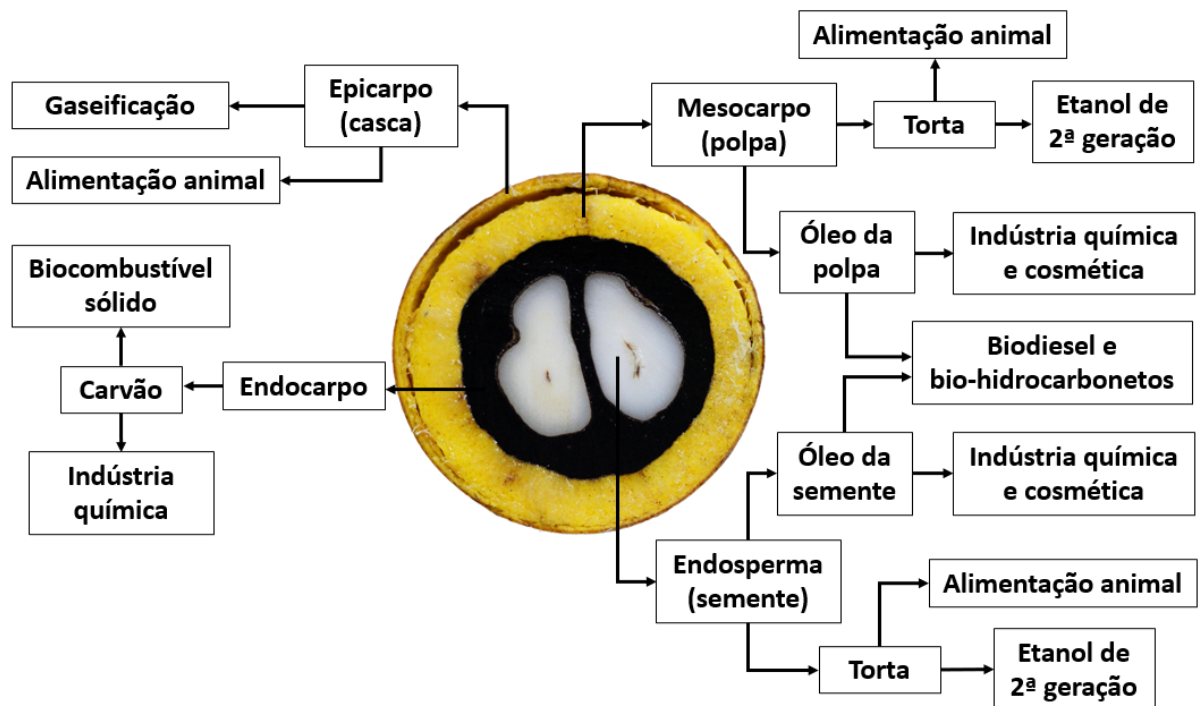
---

<sup>1</sup>HENDERSON, A.; GALEANO, G.; BERNAL, R. **Field guide to the palms of the Americas**. Princeton University Press, 2019.

produtiva da macaúba com o objetivo de torná-la uma das principais fontes de óleos vegetais sustentáveis a nível global (INOCAS, 2019). A empresa atua nas regiões do Alto Paranaíba (MG), Vale do Paraíba (SP) e Nordeste Paraense (PA), na produção de mudas de macaúba através do melhoramento genético, no plantio consorciado com a pecuária e no extrativismo sustentável em cooperação com a agricultura familiar, culminando na produção de dois tipos de óleos vegetais: i) óleo do mesocarpo, extraído da polpa do fruto da macaúba; e ii) óleo do endosperma, extraído da semente do fruto da macaúba; e suas respectivas tortas de prensagem. O endocarpo também é obtido como um dos produtos do beneficiamento desta palmeira.

Esses matérias-primas possuem propriedades físico-químicas desejáveis de grande importância para a indústria alimentícia, cosmética, farmacêutica, indústrias agrícolas e de bioenergia (COLOMBO *et al.*, 2018). Na Figura 4 é apresentado um corte do fruto da macaúba e as possíveis aplicações das partes constituintes de sua estrutura na obtenção de bioprodutos.

Figura 4 — O fruto da macaúba e suas possíveis aplicações e usos.



Fonte: Adaptado de MOREIRA; REZENDE; PASA, 2020.



### 2.3 Características dos óleos de macaúba

O Óleo do Mesocarpo da Macaúba (OMM) é constituído predominantemente pelos ácidos graxos palmítico (C16:0), oleico (C18:1) e linoleico (C18:2), apresentando um caráter mais insaturado que o Óleo do Endosperma da Macaúba (OEM). Este, por sua vez, é mais saturado e contém principalmente os ácidos graxos láurico (C12:0), mirístico (C14:0), palmítico (C16:0) e oleico (C18:1) (SOUZA *et al.*, 2021). Na Tabela 2 é apresentado um comparativo entre os dois tipos de óleo da macaúba.

O grande teor de Ácidos Graxos Livres (AGL) no OMM, conferem um alto índice de acidez ao óleo bruto, característica que inviabiliza a produção do biodiesel pela rota alcalina tradicional, na qual a reação de transesterificação homogênea é catalisada por hidróxido de sódio (NaOH) (YESILYURT; ARSLAN; ERYILMAZ, 2019). Entretanto, os óleos com altos índices de acidez podem ser utilizados por outras rotas tecnológicas alternativas à esterificação, como o Hidroprocessamento de Ésteres e Ácidos Graxos (sigla em inglês: HEFA), levando à formação de bio-hidrocarbonetos, como o querosene de aviação e diesel verdes. Nesse processo, as reações de isomerização e craqueamento estão entre as quais acontecem por meio da catálise heterogênea (STARCK *et al.*, 2016).

Tabela 2 — Ácidos graxos dos óleos da polpa e da semente da macaúba.

Ácido Graxo	Simplificação	Fórmula Molecular	OMM <sup>a</sup> (% m/m)	OEM <sup>b</sup> (% m/m)
Ácido Caprílico	C8:0	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>	0,26	2,15
Ácido Cáprico	C10:0	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	0,61	2,43
Ácido Láurico	C12:0	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub>	9,05	43,92
Ácido Mirístico	C14:0	C <sub>14</sub> H <sub>28</sub> O <sub>2</sub>	2,72	16,88
Ácido Palmítico	C16:0	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	17,24	10,14
Ácido Palmitoleico	C16:1	C <sub>16</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub>	1,93	0,02
Ácido Esteárico	C18:0	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>	3,08	2,26
Ácido Oleico	C18:1	C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	53,52	19,35
Ácido Linoleico	C18:2	C <sub>18</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	9,92	2,65
Ácido Araquídico	C20:0	C <sub>20</sub> H <sub>40</sub> O <sub>2</sub>	0,13	0,12
Ácido Gadoleico	C20:1	C <sub>20</sub> H <sub>38</sub> O <sub>2</sub>	0,42	0,08
Ácido Eicosadienóico	C20:2	C <sub>20</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>	1,11	-

Fonte: Adaptado de MOREIRA; REZENDE; PASA, 2020<sup>a</sup>; e SOUZA *et al.*, 2021<sup>b</sup>.

## 2.4 Rotas consolidadas para a produção de SAF

A pesquisa e desenvolvimento de novas rotas para a produção sustentável de biocombustíveis é um grande desafio mobilizado em todo o mundo. Atualmente, vários caminhos abordando diferentes tipos de matéria-prima estão em aprimoramento e/ou desenvolvimento, e tendem a se tornar uma via possível, capaz de processar lipídeos residuais e irregularmente contaminados, como é o caso dos óleos alimentícios usados, complementares ao emprego de óleos vegetais e gorduras animais (CHIARAMONTI *et al.*, 2016).

No que se refere à produção do combustível sustentável de aviação (sigla em inglês: SAF), existem 5 (cinco) rotas bem consolidadas e certificadas que implementam tecnologia de ponta em seus processos. São elas a Síntese de *Fischer-Tropsch* (FT); Ésteres e Ácidos Graxos Hidroprocessados (sigla em inglês: HEFA); *Alcohol-to-Jet* (ATJ); e Hidroprocessamento de açúcares fermentados (sigla em inglês: HFS).

Segundo a Associação Internacional de Transportes Aéreos (sigla em inglês: IATA, 2015), a síntese de FT pode ser acoplada a vários processos de conversão de biomassa, como gaseificação, pirólise e liquefação para produzir combustível sintético. Em especial, a gaseificação converte materiais carbonáceos, como biomassa, em gás de síntese sob alta temperatura, normalmente acima de 1000 °C. Este gás é constituído principalmente por monóxido de carbono (CO) e hidrogênio (H<sub>2</sub>), blocos de construção importantes para a síntese dos produtos líquidos. A integração da gaseificação da biomassa com a síntese e refino, permite a produção de um SAF mais limpo e de alta qualidade (NG; FAROOQ; YANG, 2021).

O processo HEFA utiliza óleos vegetais, gorduras animais, óleo obtido da pirólise de biomassa e óleo de algas em hidroprocessamento para formular o combustível sustentável de aviação (SAF). Para cada 1 tonelada de combustível produzido por essa rota são necessárias 1,2 toneladas de óleo vegetal, perfazendo o rendimento em torno de 83% (IATA, 2015). O processo envolve uma série de reações para extrair ácidos graxos livres (AGL) da biomassa, seguido de isomerização (rearranjo molecular) e reações de hidrocraqueamento (redução do comprimento da cadeia carbônica das moléculas) para obter um biocombustível que atenda a especificação de combustível de aviação (STARCK *et al.*, 2016; NG; FAROOQ; YANG, 2021).

De acordo com Ng e Sadhukhan (2011), o processo ATJ envolve a conversão de álcool de cadeia curta como o metanol, etanol e butanol, em hidrocarbonetos de cadeia mais longa (C8-C16). Existem duas principais rotas de processamento do álcool para a produção do

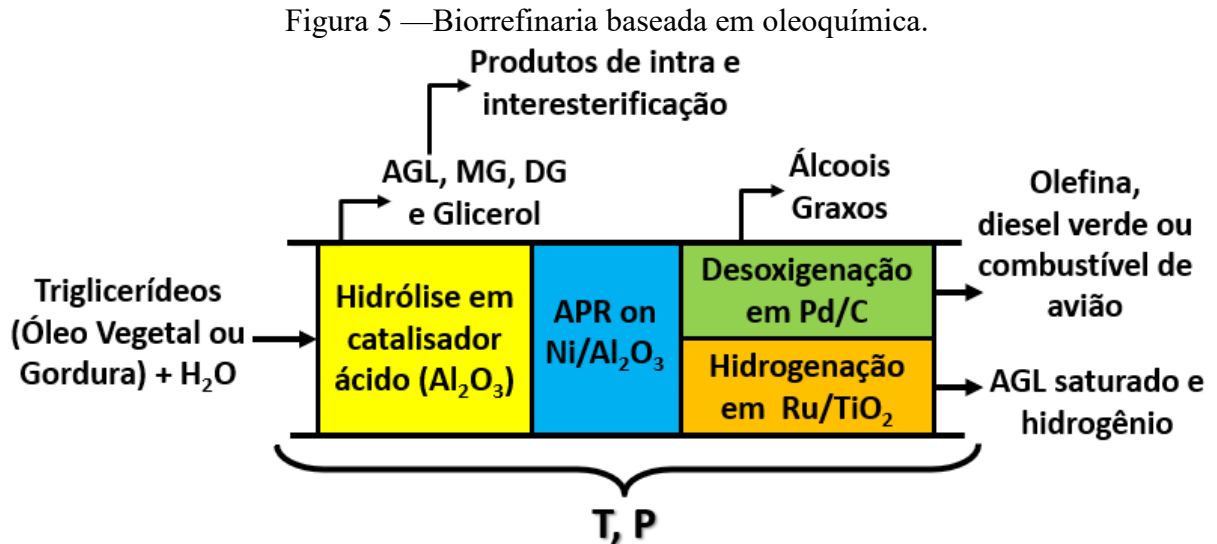
SAF: i) conversão de metanol em olefinas (MTO – Methanol-to-Olefins) seguido pelo processo de conversão Mobil de Olefinas em Gasolina e Destilado (MOGD); e ii) processamento de etanol/isobutanol/butanol/outros álcoois por desidratação, oligomerização e hidrogenação. O álcool pode ser produzido a partir da biomassa via termoquímica, como gaseificação e pirólise (NG; FAROOQ; YANG, 2021).

A rota HSF consiste na conversão biológica da biomassa em isoparafinas sintéticas (sigla em inglês: SIP), também conhecida como Açúcares Diretos em Hidrocarbonetos (sigla em inglês: DSHC) é utilizada para a produção de combustível de aviação (SAF). O processo envolve 4 (quatro) etapas: i) pré-tratamento para separar os açúcares da lignina; ii) conversão de açúcares em farneceno ( $C_{15}H_{24}$ ) por hidrólise enzimática e fermentação; iii) separação sólido-líquido e recuperação de farneceno; e iv) hidroprocessamento para formação do combustível de aviação ( $C_{15}H_{32}$ ). Essa tecnologia é comercializada pelas empresas Amyris e Total (RADICH, 2015; NG; FAROOQ; YANG, 2021).

Para obtenção dos combustíveis via HVO (do inglês, Hydrotreatment of Vegetable Oil), os triacilglicerídeos são hidrogenados na primeira etapa e divididos em vários intermediários, principalmente monoacilglicerídeos, diacilglicerídeos e ácidos carboxílicos. Esses intermediários são então convertidos em alcanos por três vias diferentes: descarboxilação, descarbonilação (ambos removendo um átomo de carbono do intermediário inicial) e hidredesoxigenação (sem remoção de carbono) em temperaturas acima de 300-360 °C e pressão de pelo menos 3 MPa. Propano, água, monóxido de carbono e carbono dióxido são produzidos como produtos secundários (NO, 2014).

## **2.5 Rota alternativa na área da oleoquímica**

Recentemente, uma rota alternativa na área da oleoquímica envolvendo reações sequenciais, foi desenvolvida e patenteada por nosso grupo de pesquisa em processos catalíticos e termoquímicos (GPCATT), para a produção de bio-hidrocarbonetos a partir de óleo vegetal não neutralizado e água: hidrólise-reforma-hidrogenação-desoxigenação (Figura 5) (CRISÓSTOMO; ALMEIDA; SOARES, 2021. Patente Brasileira: BR10201800427).



Fonte: Adaptado de CRISÓSTOMO; ALMEIDA; SOARES, 2021.  
Patente Brasileira: BR10201800427.

Tal tecnologia: a rota hidrólise-reforma-hidrogenação-desoxigenação, é descrita em quatro (iv) etapas:

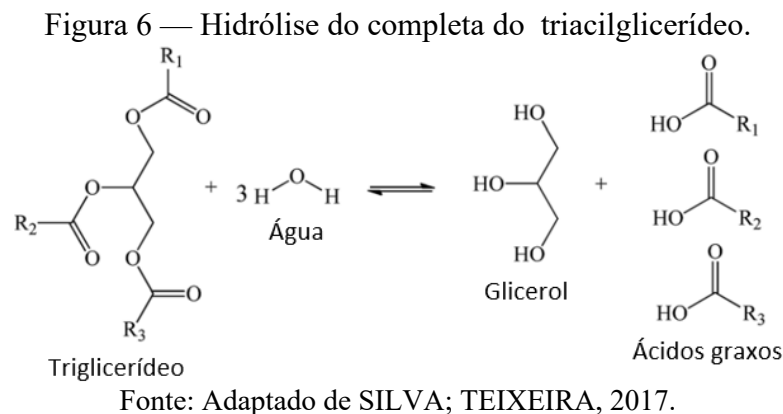
- i) partindo-se de óleos vegetais ou gorduras animais não neutralizados, realiza-se a reação de hidrólise dos glicerídeos presentes nestes com excesso de água e catalisador sólido ácido (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), levando à formação de ácidos graxos livres;
- ii) o glicerol gerado na etapa anterior pode ser submetido à reforma em fase aquosa utilizando catalisadores bifuncionais (Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), visando, principalmente, a obtenção de hidrogênio verde, que pode ser utilizado na etapa subsequente;
- iii) hidrogenação dos ácidos graxos insaturados, catalisada por Ru/TiO<sub>2</sub>;
- iv) após a reação de desoxigenação em catalisador de Pd/C, é possível a obtenção de alcanos e olefinas que exibem cadeias semelhantes às do diesel verde e do querosene de aviação.

## 2.6 Hidrólise de óleos vegetais

A produção de AGL pelo processo convencional de hidrólise ocorre através da reação de óleos e/ou gorduras vegetais com água superaquecida (100-280 °C e 1-70 bar) usando 0,1-1,5% (m/m) da razão água-óleo (PATIL *et al.*, 1988a). O processo Twitchell é um dos primeiros processos industriais utilizados para produzir AGL de hidrólise catalisada de TAG (LASCARAY, 1952). Nesse processo, a reação de hidrólise dos TAG é catalisada por

ácidos fortes e homogêneos na temperatura de ebulição da água. Este processo não é interessante devido ao grande tempo reacional, bem como alto consumo de água. O processo Colgate-Emery de contracorrente contínua é uma tecnologia não catalítica e eficaz que a alta pressão e temperatura levam a tempos de reação curtos (SHAHIDI, 2005; DÍAZ *et al.*, 2013).

A hidrólise (Figura 6) em condições subcríticas, é uma reação pseudo-homogênea e de primeira ordem em relação aos glicerídeos, cujo as etapas ou reações sucessivas são elementares (PATIL; RAGHUNATHAN; SHANKAR, 1988b; MICIC *et al.*, 2015).



Para a otimizar o processo de hidrólise, estágio inicial da rota alternativa apresentada, são considerados como principais parâmetros de otimização da reação: a temperatura reacional e a razão água-óleo (WANG *et al.*, 2012). Associada à solubilidade da água na fase orgânica, onde acontece a reação (KING; HOLLIDAY; LIST, 1999; MILLIREN *et al.*, 2013), a concentração de glicerol na fase aquosa e o tipo de catalisador (LASCARAY, 1952; DIECKELMANN; HEINZ, 1988; SILVA, RODRIGUES; PINHEIRO, 2020).

## 2.7 Solubilidade de óleos em H<sub>2</sub>O

A reação prossegue lentamente durante a fase inicial, devido às condições mínimas de solubilidade. Porém, na segunda etapa, prossegue mais rapidamente, devido à maior solubilidade da água nos ácidos graxos livres formados, em comparação com gorduras neutralizadas (LASCARAY, 1949; PRONK *et al.*, 1988).

A hidrólise pode ser definida como uma reação química controlada por fenômenos de difusão de massa. Estabelecer uma relação entre o coeficiente de solubilidade e a constante de velocidade (k) é importante para determinação da cinética global. Díaz (2012), verificou que a 280 °C, a transferência de massa não é a etapa limitante da reação, e sim a

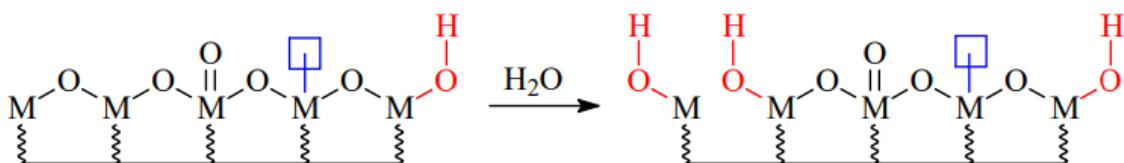
reação química. O que ficou evidente em dois diferentes mecanismos de reação: o Modelo 1: Reação reversível, sem dissociação do triglicerídeo, mecanismo: Eley Rideal, etapa controladora: reação química; e o Modelo 4: Reação reversível, sem dissociação do triglicerídeo, mecanismo: LHHW, etapa controladora: reação química; ajustam bem os dados experimentais da reação de hidrólise.

## 2.8 Catálise heterogênea mediante sítios ácidos

De acordo com Koranian *et al.* (2022), estudos recentes sobre o uso de catalisadores heterogêneos na reação de hidrólise demonstram que a atividade catalítica desses sólidos ocorre devido à coexistência dos sítios ácidos de Brønsted e de Lewis, mas sobretudo, à presença deste último. Pois os sítios de Lewis não devem dificultar a dessorção superficial de moléculas gordurosas (WANG; ISHIHARA, 2003). Alguns óxidos metálicos, como aluminas, zeólitas, hidrotalcitas, são materiais que possuem essa característica (SOLTANI *et al.*, 2017).

A acidez de Brønsted na superfície de óxidos é atribuída a grupos doadores de prótons, que geralmente são representados por grupos hidroxila (OH-). Enquanto os sítios ácidos de Lewis são centros metálicos insaturados coordenativamente (cátions). A intensidade e a distribuição de cada um dos tipos de sítios dependem, entre outros fatores, da eletronegatividade do cátion metálico, da natureza do material precursor e das condições de tratamento térmico e (MANJUNATHAN; PRASANNA; SHANBHAG, 2021). Estes sítios catalíticos estão representados na Figura 6.

Figura 7 — Representação dos sítios ácidos de Lewis (azul) e de Brønsted (vermelho) em sistemas catalíticos de óxidos metálicos ácidos.



Fonte: Adaptado de ZABETI; DAUD; AROUA, 2009.

Esses fatores são determinantes na eficiência destes sítios ácidos na reação. A estrutura dos óxidos metálicos é formada pelas espécies metálicas (positivas) responsáveis pela acidez de Lewis, e o oxigênio (negativo) já protonado ou que pode ser protonado na presença de água, é responsável pela acidez de Brønsted (ZABETI; DAUD; AROUA, 2009).

A MCM-41 (do inglês, *Mobil Composition of Matter number 41*) é um material amplamente estudado em diversos segmentos da indústria química. Na catálise, é empregado como suporte catalítico e catalisador heterogêneo (KHDER *et al.*, 2018). Sua notoriedade se deve à alta estabilidade hidrotérmica e mecânica, e à distribuição ordenada de mesoporos, possibilitando a incorporação de metais nessa estrutura, promovendo a formação de sítios ácidos ou básicos ativos. Além disso, exibe elevada área superficial (superior a  $700 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) e grande volume de poros com diâmetro controlável (BARROS, 2017; GUO *et al.*, 2019).

Dentre os materiais mesoporosos, a alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) é frequentemente selecionada como suporte para a dispersão de metais em catalisadores. Ao contrário da sílica ( $\text{SiO}_2$ ), possui uma elevada área superficial específica e estabilidade hidrotérmica, propriedades que são mantidas após a adição das fases metálicas ativas (BENTALEB; MARCEAU, 2012; GARBARINO *et al.*, 2015). Contudo, catalisadores contendo sílica como suporte, ou até mesmo uma combinação entre sílica e alumina ( $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ), são estudados em reações de conversão de óleos vegetais em biocombustíveis (KANG *et al.*, 2021; MUANRUKSA; WINTERBURN; KAEWKANNETRA, 2021; KORANIAN *et al.*, 2022).

Diante disso, a avaliação dos compostos mesoporosos supracitados como catalisadores na conversão dos glicerídeos provenientes do óleo vegetal em ácidos graxos livres, a fim de verificar qual sólido apresenta maior atividade catalítica nesta reação, é importante para a otimização do processo de hidrólise.

### **3 MATERIAL E MÉTODOS**

Os experimentos foram conduzidos no Laboratório de Processos Catalíticos e Termoquímicos (LPCATT), Bloco 1Z-A, do Campus Santa Mônica da Universidade Federal de Uberlândia – UFU.

#### **3.1 Obtenção e caracterização do óleo de macaúba**

O óleo vegetal bruto contendo alto índice de acidez, obtido do mesocarpo do fruto da macaúba (OMM), foi filtrado sob vácuo para posteriormente determinar suas características físico-químicas.

### 3.1.1 Índice de acidez

O método 948-28 da Associação de Químicos Analíticos Oficiais (AOAC Internacional, 1997) foi utilizado para a determinação do índice de acidez. Este método consiste na diluição de 2 g do óleo vegetal ou gordura animal em 25 mL de uma solução neutra éter-álcool (2:1 v/v) em um frasco de Erlenmeyer e, após adicionadas 2 gotas do indicador fenolftaleína, promove-se uma titulação, até o aparecimento da coloração rósea, utilizando hidróxido de sódio (NaOH) a  $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  como solução titulante. O índice de acidez é obtido em  $\text{mg KOH}\cdot\text{g óleo}^{-1}$  pela Equação 1.

$$IA = \frac{v \cdot f \cdot 5,61}{P} \quad (1)$$

Onde:

IA = Índice de acidez;

v = volume de titulante gasto na titulação;

f = fator de correção da solução titulante;

5,61 = correlação com a massa molar do KOH;

P = massa da amostra.

### 2.1.2 Massa Específica

Este procedimento foi realizado no Laboratório Didático II da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia (FEQUI/UFU), Bloco 1K. Determinou-se a massa específica do OMM em triplicata, para minimização do erro analítico, através do Medidor de Densidade de Líquidos (DSL920) à temperatura de  $24,8 \text{ }^\circ\text{C}$ . Este densímetro não possui a opção para leitura de óleos vegetais, sendo utilizada a referência para álcool etílico. Portanto o critério de análise não é apropriado.

### 3.1.3 Teor de Água

O método Karl Fischer foi utilizado para a determinação do teor de umidade. Foi utilizado o equipamento Titulador de Karl Fischer, da marca Analyser, modelo KF-1000, pelo



método ASTM D – 4377. Utilizou-se o titulante CombiTitrant 5 (Aquastar) e o solvente metanol para análise da marca Emsure.

### 3.2 Obtenção e caracterização dos suportes mesoporosos

A peneira molecular MCM-41 foi obtida nos estudos de Silva *et al.* (2021), por meio de síntese hidrotérmica a 150 °C por 24 h. O tratamento pós-síntese ocorreu em duas etapas: deposição de carbono utilizando glicose comercial, na proporção de massa de 1 g (suporte): 2,2 g (glicose): 3,5 g (água), seguido de lavagem com solução de ácido fluorídrico 0,2 mol·L<sup>-1</sup> a 65 °C por 2 h.

Utilizou-se os suportes comerciais pseudoboemita (G-250, BASF) e sílica-alumina (G-135, Sigma-Aldrich) para a obtenção dos catalisadores  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, respectivamente. Obteve-se uma amostra do catalisador xSn/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (x = 10% m/m), preparado anteriormente no nosso grupo de pesquisa pelo método de impregnação via úmida, durante 6 h a 80 °C. Todos os materiais foram calcinados a 500 °C, por 4 h, sob fluxo de ar a uma taxa de aquecimento de 2 °C·min<sup>-1</sup>.

#### 3.2.1 Análise textural

A técnica de Fisissorção de N<sub>2</sub> foi realizada para determinação de propriedades texturais, utilizando um equipamento modelo ASAP 2020 PLUS, da marca Micrometics, analisador de área superficial BET, diâmetro e volume de poros. As amostras foram desgaseificadas em vácuo antes das análises, a 300 °C, durante 90 min, e, a seguir, resfriadas até a temperatura ambiente. Iniciou-se as análises a uma temperatura de -196 °C. A partir das isotermas de dessorção, obteve-se o volume específico e o diâmetro de poros determinados a partir do método BJH. A área específica foi determinada pelo método BET (iniciais dos pesquisadores Brunauer, Emmett e Telle).

#### 3.2.2 Difração de raios-X (DRX)

As fases cristalinas presentes em catalisadores são identificadas através da técnica de DRX, fornecendo informações sobre o tamanho de partículas e as estruturas superficiais. O equipamento utilizado nas análises de DRX foi o modelo XRD-600 da Shimadzu, utilizando radiação CuK $\alpha$  (1,5406 Å). Os difratogramas foram obtidos nas seguintes condições:

varredura entre  $2\theta = 20^\circ$  e  $90^\circ$ , com um passo de  $0,02^\circ$  e um tempo de contagem de 0,6 segundo por passo. As fases foram identificadas por comparação com a base de dados ICSD - *Inorganic Crystal Structure Database*.

### 3.2.3 Dessorção de amônia ( $\text{NH}_3$ ) à temperatura programada (DTP- $\text{NH}_3$ )

Os sítios ácidos totais foram determinados por Dessorção de amônia à Temperatura Programada (DTP- $\text{NH}_3$ ). Pesou-se 300 mg das amostras que foram transferidos para um reator de quartzo. As amostras foram submetidas a um pré-tratamento antes das análises, para remoção de umidade através do aquecimento a  $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  até  $300^\circ$ . A adsorção de  $\text{NH}_3$  (4,84% em hélio) ocorreu por meio da saturação das amostras com uma série de pulsos de  $\text{NH}_3$ , a  $40^\circ\text{C}$ , sob fluxo de argônio. Os dados foram coletados através do espectrômetro de massas durante a dessorção, ao longo de um aquecimento a  $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  (de 25 a  $600^\circ\text{C}$ ), sob fluxo de argônio.

A análise quantitativa procedeu da seguinte maneira:

- i. Calculou-se as áreas de cada pulso do gás contendo o adsorvato (amônia), obtendo-se a média dessas áreas;
- ii. A área de dessorção foi calculada através da integração do pico;
- iii. A partir da massa de catalisador utilizada ( $m = 0,300\text{ g}$ ) e do volume do *loop* do equipamento, obteve-se a quantidade de  $\text{NH}_3$  (4,84% peso em He) no *loop* em ( $\mu\text{moles}$ ), utilizando a Equação 2, dos gases ideais:

$$PV = nRT \quad (2)$$

Onde:

$P = 745\text{ mmHg}$  (Uberlândia);

$V(\text{loop}) = 1,1103\text{ mL}$  ( $1,11 \times 10^{-3}\text{ L}$ );

$R = 62,36\text{ L}\cdot\text{mmHg}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ ;

$T = 298\text{ K}$ .

- iv. A quantidade de  $\text{NH}_3$  desorvida é dada em  $\mu\text{mol/g}$  catalisador, pela Equação 3.

$$Q = \frac{(\mu\text{mols NH}_3) \cdot (\text{Área de NH}_3 \text{ da análise})}{\frac{(\text{Média da área da calibração})}{(\text{Massa de catalisador})}} \quad (3)$$

### 3.3 Procedimento experimental da reação

As condições reacionais aplicadas às reações de hidrólise dos óleos de macaúba e a quantidade de reagentes e catalisador, encontram-se descritas na Tabela 3. Utilizou-se um reator batelada modelo 4842 da PARR Instrument, feito de aço inoxidável, com controladores de temperatura e agitação, monitoramento de pressão e tempo preliminar de ajuste da temperatura, portanto o tempo de reação foi considerado a partir do momento em que se atingiu a temperatura requerida. A agitação foi mantida a velocidade constante. Foram realizados testes sem a presença de catalisador (controle) nas mesmas condições descritas abaixo.

Tabela 3 — Condições reacionais utilizadas na reação de hidrólise.

<b>Temperatura</b>	250 °C e 50 °C
<b>Pressão na reação</b>	48 - 50 bar
<b>Massa de catalisador</b>	0,7 g (~ 5%)
<b>Tempo</b>	120 min
<b>Razão mássica óleo/água</b>	1:1
<b>Velocidade de agitação</b>	~ 800 rpm

Fonte: Autor, 2023.

A princípio, tais condições foram baseadas na pesquisa de Díaz (2012), outrora utilizadas em trabalho desenvolvido anteriormente por Crisóstomo (2018), no Grupo de Pesquisa em Processos Catalíticos e Termoquímicos (GPCATT). No entanto, além da temperatura de 250 °C verificada nestes estudos, optou-se por realizar os testes catalíticos também à 50 °C a fim de avaliar a atividade catalítica em condições termodinâmicas menos favoráveis à reação de hidrólise térmica.

Ao final da reação, transferiu-se o conteúdo do reator para um tubo plástico que foi submetido à uma centrifugação a 4000 rpm por 1 hora para separação das fases líquidas do catalisador. Com o auxílio de uma pipeta, coletou-se individualmente as fases orgânica e aquosa que foram quantificadas quanto ao volume e à massa (balança analítica da marca Bel,

modelo M214-AIH) e, posteriormente, filtradas para serem analisadas por cromatografia gasosa e cromatografia líquida, respectivamente.

### 3.4 Procedimentos analíticos

O OMM utilizado como reagente, assim como os produtos orgânicos obtidos após a reação de hidrólise foram analisados por cromatografia gasosa, usando um cromatógrafo gasoso (CG) modelo GC-2010, da marca Shimadzu, equipado com coluna capilar da marca Zebron ZB-5HT Inferno (30m x 0,25mm x 0,10  $\mu\text{m}$ ), autoinjeter split/splitless (AOC-20i) e Detector de Ionização em Chama (sigla em inglês: FID). As condições cromatográficas (Tabela 4) foram baseadas em informações técnicas fornecidas pela empresa Phenomenex (2010) para cromatografia gasosa em colunas capilares de baixa polaridade.

Tabela 4 — Condições cromatográficas.

<b>Temperatura do injetor</b>	270 °C
<b>Temperatura inicial</b>	30 °C por 5 min
<b>Taxa 1</b>	15 °C/min até 180 °C por 5 min
<b>Taxa 2</b>	5 °C/min até 280 °C por 5 min
<b>Taxa 3</b>	10 °C/min até 380 °C por 15 min
<b>Detector</b>	FID
<b>Temperatura do detector</b>	400 °C

Fonte: Autor, 2023.

Os padrões comerciais para Trioleína, Dioléina e Monooléina (Sigma-Aldrich) apresentando concentrações iniciais equivalentes a 5000  $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ , foram utilizados na análise qualiquantitativa de TAG, DAG e MAG, com base no método EN 14105. A metodologia EN 14103 foi ajustada para a identificação e determinação dos teores dos ácidos graxos livres (AGL) (FAME Mix C8-C24, Sigma-Aldrich) (ANEXO I). Os fatores de resposta das curvas de calibração preparadas para os compostos supracitados foram utilizados para os cálculos quantitativos.

Em decorrência da baixa polaridade característica da coluna instalada no CG, realizou-se a derivatização para análise dos AGL. A reação de metilação metanólica é empregada para a formação de ésteres metílicos de ácidos graxos (EMAG). Neste procedimento, o hidróxido de potássio (KOH) em metanol ( $\text{CH}_4\text{O}$ ) 2  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  é utilizado como

solução derivatizante. São dissolvidos 10 mg de lipídios em 2 mL de hexano seguido pela adição de 0,2 mL de KOH metanólico em um tubo de plástico com tampa. O tubo é agitado em vórtex por 2 min à temperatura ambiente. Após uma centrifugação leve, uma alíquota da camada sobrenadante de hexano é coletada para análise por CG (PHENOMENEX, 2010).

Analisou-se a fase aquosa por Cromatografia Líquida de Alta Performance (sigla em inglês: HPLC) para quantificar o número de mols de glicerol presente na fase aquosa proveniente da reação de hidrólise do óleo vegetal. O equipamento utilizado nesta análise é de injeção manual, modelo LC-20AD da Shimadzu, equipado com uma coluna Rezex ROA-Organic Acid H<sup>+</sup> (8%) (300 x 7,8 mm), forno, desgaseificador e detector UV/VIS.

### 3.5 Quantificação das fases orgânica e aquosa

A fase orgânica foi submetida à diluição em hexano (1:30, v/v) em CG, enquanto a fase aquosa foi diluída a uma razão 1:1 (v/v) em água deionizada para análise por HPLC. Os coeficientes angulares obtidos das curvas de calibração para TAG, DAG, MAG, AGL<sub>i</sub> e glicerol, foram utilizados como fatores de resposta (*Fr*) para a determinação da concentração molar (mol·L<sup>-1</sup>) de cada um desses componentes conforme mostrado nas Equações 4 a 8.

$$[TAG] = [(Fr) \cdot (\text{Área análise}) \cdot (\text{Diluição})] \quad (4)$$

$$[DAG] = [(Fr) \cdot (\text{Área análise}) \cdot (\text{Diluição})] \quad (5)$$

$$[MAG] = [(Fr) \cdot (\text{Área análise}) \cdot (\text{Diluição})] \quad (6)$$

$$[AGL_i] = [(Fr) \cdot (\text{Área análise}) \cdot (\text{Diluição})] \quad (7)$$

$$[Glicerol] = [(Fr) \cdot (\text{Área análise}) \cdot (\text{Diluição})] \quad (8)$$

Onde:

[TAG] = concentração molar de triacilglicerídeo;

[DAG] = concentração molar de diacilglicerídeo;

[MAG] = concentração molar de monoacilglicerídeo;

[AGL<sub>i</sub>] = concentração molar de ácido graxo livre;

$[Glicerol]$  = concentração molar de glicerol;

$(Fr)$  = fator de resposta obtido das curvas de calibração.

### 3.5.1 Balanço de massa

Devido a reação de hidrólise ser realizada em reator descontínuo, considerou-se a massa média de cada fase ao final da reação. As Equações 9 e 10 exibem esta relação para 7 g de cada reagente. O volume médio para cada fase é representado nas Equações 11 e 12.

$$MMFO = 6,65 \text{ g} \pm (0,25 \text{ g}) \quad (9)$$

$$MMFA = 7,35 \text{ g} \pm (0,25 \text{ g}) \quad (10)$$

$$VMFO = 7,30 \text{ mL} \pm (0,20 \text{ mL}) \quad (11)$$

$$VMFA = 7,20 \text{ mL} \pm (0,20 \text{ mL}) \quad (12)$$

Onde:

$MMFO$  = Massa média da fase orgânica;

$MMFA$  = Massa média da fase aquosa;

$VMFO$  = Volume médio da fase orgânica;

$VMFA$  = Volume médio da fase aquosa.

A partir das equações acima, obteve-se os valores utilizados na determinação do número de mols de Triacilglicerídeos (TAG), Diacilglicerídeos (DAG), Monoacilglicerídeos (MAG), de ácidos graxos livres (AGL) e do glicerol, pelas Equações 13 a 17, a seguir.

$$n_{TAG} = [TAG] \cdot VMFO \quad (13)$$

$$n_{DAG} = [DAG] \cdot VMFO \quad (14)$$

$$n_{MAG} = [MAG] \cdot VMFO \quad (15)$$

$$n_{AGLi} = [AGLi] \cdot VMFO \quad (16)$$

$$n_{Glicerol} = [Glicerol] \cdot VMFA \quad (17)$$

Onde:

$n_{TAG}$  = mols de triacilglicerídeos;

$n_{DAG}$  = mols de diacilglicerídeos;

$n_{MAG}$  = mols de monoacilglicerídeos;

$n_{AGLi}$  = mols de ácidos graxos livres;

$n_{Glicerol}$  = mols de glicerol.

### 3.6 Parâmetros cinéticos da reação de hidrólise

Os valores do número de mols para cada componente foram utilizados para a determinação da conversão dos triacilglicerídeos, seletividade molar global dos produtos de interesse, rendimento em ácidos graxos livres e rendimento em mono e diacilglicerídeos. Os parâmetros cinéticos desta reação foram calculados em conformidade com Fogler (2014).

A conversão dos triacilglicerídeos ( $X_{TAG}$ ) é o número de mols de TAG que reagiram por mol de TAG alimentado ao sistema, conforme definido na Equação 18.

$$X_{TAG} = \left( \frac{n_{TAG_0} - n_{TAG}}{n_{TAG_0}} \right) \cdot 100 \quad (18)$$

Onde:

$n_{TAG_0}$  = mols de triacilglicerídeos iniciais;

$n_{TAG}$  = mols de triacilglicerídeos ao longo da reação.

Quando temos reações múltiplas, a seletividade global ( $S_i$ ) nos indica como um produto é formado preferencialmente em relação a outros, como é demonstrado na Equação 19.

$$S_i = \frac{n_{prod_i}}{\sum_j n_{prod_{j \neq i}}} \cdot 100 \quad (19)$$

Onde:

$n_{prod_i}$  = mols do produto de interesse formado;

$n_{prod_{j \neq i}}$  = mols dos demais produtos formados.

O rendimento global percentual em ácidos graxos livres ( $Y_{AGL_i}$ ) é definido pela Equação 20. Esse valor é dado pela razão entre o número de mols de AGL e o número de mols de TAG que reagiram. A Equação 21 apresenta o somatório do rendimento de todos os AGL.

$$Y_{AGL_i} = \frac{n_{AGL_i}}{n_{TAG_0} - n_{TAG}} \cdot 100 \quad (20)$$

$$Y_{AGL\ total} = \sum Y_{AGL_i} \quad (21)$$

Onde:

$n_{TAG_0}$  = mols de triacilglicerídeos iniciais;

$n_{TAG}$  = mols de triacilglicerídeos ao longo da reação;

$n_{AGL_i}$  = mols de cada ácido graxo livre formado;

$Y_{AGL\ total}$  = rendimento total em ácidos graxos livres.

O rendimento percentual global em MAG e DAG –  $Y_{(MAG+DAG)}$ , é mostrado na Equação 22, equivalendo à razão entre o somatório do número de mols de MAG e DAG e o número de mols de TAG que reagiram.

$$Y_{(MAG+DAG)} = \frac{n_{(MAG+DAG)}}{n_{TAG_0} - n_{TAG}} \cdot 100 \quad (22)$$

Onde:

$n_{(MAG+DAG)}$  = mols de mono e diacilglicerídeos ao longo da reação;

$n_{TAG_0}$  = mols de triacilglicerídeos iniciais;

$n_{TAG_t}$  = mols de triacilglicerídeos ao longo da reação.



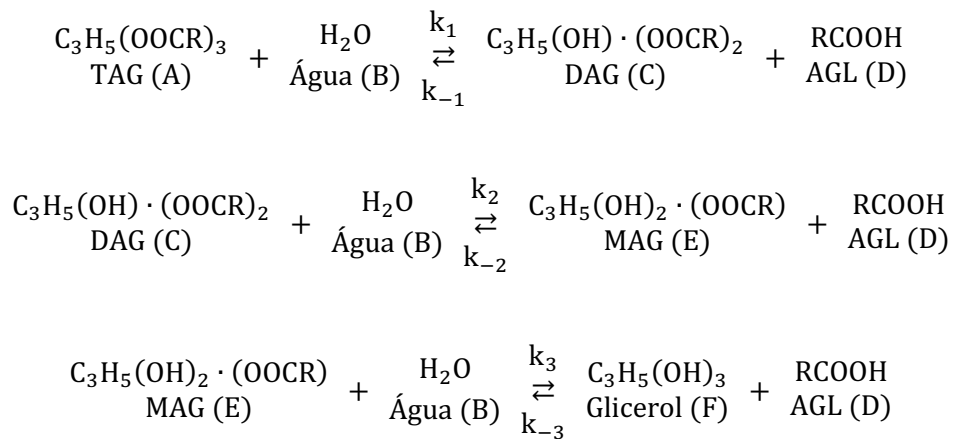
Em um reator batelada não ocorre entrada nem saída de reagentes e produtos ao longo da reação, ou seja,  $F_{j_0} = F_0 = 0$ . O balanço molar para a espécie  $j$  pode ser escrito conforme mostra a Equação 23.

$$\frac{dN_j}{dt} = \int_0^V r_j dV \quad (23)$$

Considerando a mistura perfeitamente homogênea; ou seja, coeficiente de solubilidade maior que a constante cinética, e o volume constante,  $V = V_0$ , e sabendo que  $C_j = \frac{N_j}{V_0}$ , podemos reescrever o balanço em termos de concentração da espécie  $j$  (Equação 24).

$$\frac{dC_j}{dt} = r_j \quad (24)$$

A reação de hidrólise do triacilglirerídeo ocorre em 3 (três) etapas:



Com base nessas informações, o modelo de lei de velocidade para a reação homogênea reversível é apresentado a seguir. Para a espécie A, temos (Equação 25).

$$\frac{dC_A}{dt} = r_A = -k_1 C_A^{O_A} C_B^{O_B} + k_{-1} C_C^{O_C} C_D^{O_D} \quad (25)$$

Pela relação entre as constantes de velocidade das reações direta e inversa, obtêm-se a constante de equilíbrio,  $K_{eqx} = \frac{k_x}{k_{-x}}$ , podendo reescrever o modelo de velocidade para a espécie A pela Equação 26.

$$\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A^{O_A} C_B^{O_B} \left( \frac{1}{K_{eq1}} \frac{C_C^{O_C} C_D^{O_D}}{C_A^{O_A} C_B^{O_B}} - 1 \right) \quad (26)$$

Analogamente, para as demais espécies (B, C, D, E e F), os modelos de lei de velocidade podem ser escritos conforme mostrado nas Equações 27 a 31, respectivamente.

$$\begin{aligned} \frac{dC_B}{dt} = & k_1 C_A^{O_A} C_B^{O_B} \left( \frac{1}{K_{eq1}} \frac{C_C^{O_C} C_D^{O_D}}{C_A^{O_A} C_B^{O_B}} - 1 \right) + k_2 C_B^{O_B} C_C^{O_C} \left( \frac{1}{K_{eq2}} \frac{C_D^{O_D} C_E^{O_E}}{C_B^{O_B} C_C^{O_C}} - 1 \right) \\ & + k_3 C_B^{O_B} C_E^{O_E} \left( \frac{1}{K_{eq3}} \frac{C_D^{O_D} C_F^{O_F}}{C_B^{O_B} C_E^{O_E}} - 1 \right) \end{aligned} \quad (27)$$

$$\frac{dC_C}{dt} = k_1 C_A^{O_A} C_B^{O_B} \left( 1 - \frac{1}{K_{eq1}} \frac{C_C^{O_C} C_D^{O_D}}{C_A^{O_A} C_B^{O_B}} \right) + k_2 C_B^{O_B} C_C^{O_C} \left( \frac{1}{K_{eq2}} \frac{C_D^{O_D} C_E^{O_E}}{C_B^{O_B} C_C^{O_C}} - 1 \right) \quad (28)$$

$$\begin{aligned} \frac{dC_D}{dt} = & k_1 C_A^{O_A} C_B^{O_B} \left( 1 - \frac{1}{K_{eq1}} \frac{C_C^{O_C} C_D^{O_D}}{C_A^{O_A} C_B^{O_B}} \right) + k_2 C_B^{O_B} C_C^{O_C} \left( 1 - \frac{1}{K_{eq2}} \frac{C_D^{O_D} C_E^{O_E}}{C_B^{O_B} C_C^{O_C}} \right) \\ & + k_3 C_B^{O_B} C_E^{O_E} \left( 1 - \frac{1}{K_{eq3}} \frac{C_D^{O_D} C_F^{O_F}}{C_B^{O_B} C_E^{O_E}} \right) \end{aligned} \quad (29)$$

$$\frac{dC_E}{dt} = k_3 C_B^{O_B} C_E^{O_E} \left( \frac{1}{K_{eq3}} \frac{C_D^{O_D} C_F^{O_F}}{C_B^{O_B} C_E^{O_E}} - 1 \right) + k_2 C_B^{O_B} C_C^{O_C} \left( 1 - \frac{1}{K_{eq2}} \frac{C_D^{O_D} C_E^{O_E}}{C_B^{O_B} C_C^{O_C}} \right) \quad (30)$$

$$\frac{dC_F}{dt} = k_3 C_B^{O_B} C_E^{O_E} \left( 1 - \frac{1}{K_{eq3}} \frac{C_D^{O_D} C_F^{O_F}}{C_B^{O_B} C_E^{O_E}} \right) \quad (31)$$

Onde:

$r_j$ = velocidade de formação da espécie j;

$C_j$ = concentração da espécie j;

$O_j$ = ordem parcial da reação;

$k_x$ = constante de velocidade da reação direta;

$k_{-x}$ = constante de velocidade da reação inversa.

Deve-se buscar condições experimentais ou métodos que reduzam o número de parâmetros na aquisição e análise de dados, visando-se obter os parâmetros cinéticos da reação. Para tanto, buscou-se trabalhar com o método das taxas iniciais de forma que se possa avaliar; ou melhor, reduzir nossa equação cinética à seguinte lei de velocidade (Equação 32):

$$-r_{A0} = k_1 C_{A0}^{O_A} C_{B0}^{O_B} \quad (32)$$

Realizando-se a reação com excesso de B, de modo que a concentração desta espécie permaneça constante durante o procedimento reacional ( $C_B \approx C_{B0}$ ), a lei de velocidade pode ser reescrita tal como apresentada na Equação 33.

$$\left(-\frac{dC_A}{dt}\right)_0 = k'_1 C_{A0}^{O_A} \quad (33)$$

Na qual  $k'_1 = k_1 C_{B0}^{O_B}$ .

Segundo Wang *et al.* (2012), a hidrólise é uma reação pseudo-homogênea e de primeira ordem em relação ao TAG,  $O_A = 1$ . Logo, pode-se aplicar o método integral para a determinação da lei de velocidade da reação, integrando sua substituição na equação do balanço molar, com a condição de contorno  $C_A = C_{A0}$  em  $t = 0$ , expresso na Equação 34.

$$\int_{C_{A0}}^{C_A} \left(\frac{dC_A}{C_A}\right)_0 = -k'_1 \int_0^t dt \quad (34)$$

Obtendo-se a Equação 35 (linear).

$$\ln\left(\frac{C_{A0}}{C_A}\right)_0 = k'_1 t \quad (35)$$

A taxa específica ( $-r'_{A0}$ ) pode ser obtida multiplicando-se os dois lados da equação da Equação 33 pela razão entre o volume reacional ( $V_R$ ) e a massa de catalisador ( $m_{cat}$ ), como está descrito na Equação 36.

$$-r'_{A0} = \frac{0,0145L}{0,70g_{cat}} \left(-\frac{dC_A}{dt}\right)_0 = \frac{0,0145L}{0,70g_{cat}} k'_1 C_{A0}^{O_A} = k''_1 C_{A0}^{O_A} \quad (36)$$

Na qual  $k''_1 = \frac{V_R}{m_{cat}} k'_1$ .

A constante de velocidade pode ser obtida a partir da Equação de Arrhenius (Equação 37).

$$k = A_0 \cdot e^{\frac{-E_A}{RT}} \quad (37)$$

Utilizando-se excesso de água (B), pode-se assumir que sua concentração é constante, associado com a reação de pseudo-primeira ordem é possível escrever a Equação 38.

$$-r_{A0} = A'_0 \cdot e^{\frac{-E_A'}{RT}} \cdot C_{A0} \quad (38)$$

Sendo  $A'_0 = A_0 C_{B0}^{O_B}$ .

O fator pré-exponencial ( $A'_0$ ) e a energia de ativação da reação ( $E_A'$ ) aparentes, podem ser determinados através da interceptação da reta no eixo das coordenadas e sua inclinação, respectivamente, obtidas através de um gráfico plotado a partir da Equação 39 (linearizada).

$$\ln \left[ \frac{\left( \frac{-dC_A}{dt} \right)}{C_{A0}} \right]_0 = \ln(A'_0) - \frac{E_A'}{R} \frac{1}{T} \quad (39)$$

### 3.6 Planejamento de experimentos

Utilizou-se um planejamento com 3 variáveis (catalisador, temperatura e tempo reacional) totalizando 36 experimentos, conforme mostrado na Tabela 5, visando o desenvolvimento do estudo cinético da reação de hidrólise do óleo de macaúba em condições termodinâmicas menos favoráveis à reação de hidrólise térmica.

Tabela 5 — Planejamento experimental para o estudo cinético.

Reações	Temperatura (°C)	Tempo Reacional (min)
A	50	20
		40
		60
		80
		100
B	50	120
		20
		40
		60
		80
A	75	100
		120
		20
		40
		60
B	75	80
		100
		120
		20
		40
A	100	60
		80
		100
		120
		20
B	100	40
		60
		80
		100
		120

Fonte: Autor, 2023.

Legenda: A – Reação sem catalisador. B – Reação com ~5%  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (m/m).

A reação foi conduzida sem catalisador (Controle – A: reação homogênea) e utilizando o suporte  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como catalisador (~5% m/m – B: reação heterogênea). As reações foram realizadas em reator batelada à pressão e agitação constantes (50 bar e 800 rpm), com razão de óleo e água 1:1 (m/m). Variou-se a temperatura em 50, 75 e 100 °C e o tempo reacional entre 20 e 120 min, a cada 20 min, totalizando 36 experimentos.

#### 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção, os resultados obtidos foram apresentados em forma de gráficos e tabelas, os quais são discutidos com base na literatura fornecendo informações relevantes.

#### 4.1 Caracterização do óleo de macaúba

O óleo do mesocarpo da macaúba (OMM) apresentou maiores valores de massa específica ( $914,87 \pm 0,04 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$  a  $24,8 \text{ }^\circ\text{C}$ ) e de índice de acidez ( $87,05 \pm 0,35 \text{ mg KOH}\cdot\text{g}^{-1}$ ), comparados aos demais resultados encontrados na literatura (Tabela 6).

Tabela 6 — Caracterização físico-química do óleo de macaúba.

Parâmetros	Souza <i>et al.</i> (2016)	Autor (2023)
Massa específica ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ )	913,30	$914,87 \pm 0,04$
Índice de Acidez ( $\text{mg KOH}\cdot\text{g}^{-1}$ )	$55,20 \pm 0,55$	$87,05 \pm 0,35$

Fonte: Autor, 2023.

De acordo com Souza *et al.* (2016), a massa específica do OMM é influenciada pela variação da temperatura. O que pôde ser observado na redução desse parâmetro de 913,30 para  $886,00 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ , entre 20 e  $60 \text{ }^\circ\text{C}$ , com o aumento da temperatura. Entretanto, o valor da massa específica é diretamente proporcional ao número de ligações duplas existentes nas moléculas, ou seja, quanto mais insaturado for o óleo, maior será esse valor (GIAKOUMIS, 2013).

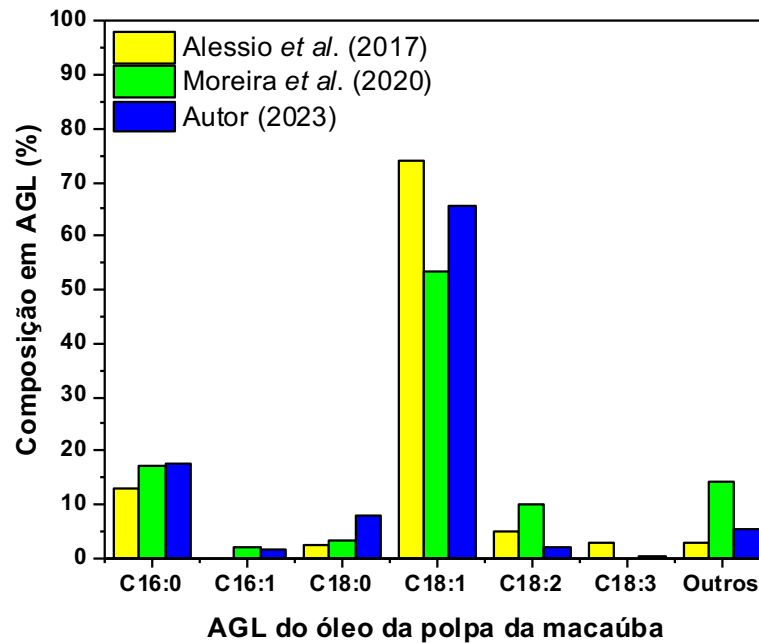
Foi verificado um teor de água igual a  $2,96 \pm 0,20\%$  (m/m) no OMM neste estudo. Em um comparativo entre os óleos de diferentes oleaginosas, Alessio *et al.* (2017), verificaram que o óleo de soja possui baixos índice de acidez ( $0,145 \pm 0,01 \text{ mg KOH}\cdot\text{g}^{-1}$ ) e teor de umidade ( $0,08 \pm 0,01\%$ , m/m). Enquanto elevada acidez livre ( $123,85 \pm 0,2 \text{ mg KOH}\cdot\text{g}^{-1}$ ) e alto teor de água ( $0,81 \pm 0,005\%$ , m/m) são exibidos pelo OMM. Os resultados indicam que este óleo contém grande quantidade de Ácidos Graxos Livres (AGL) em contraste com o óleo de soja, composto principalmente por Triacilglicerídeos (TAG).

O alto índice de acidez da amostra analisada torna o óleo de macaúba impróprio para ser convertido em biodiesel pelo método convencional de catálise alcalina (NAVARRO-DÍAZ *et al.*, 2014; SILVA; CARDOSO; PASA, 2016). No entanto, isso não é um problema para a produção de bio-hidrocarbonetos por outras rotas alternativas, como a hidrólise e a desoxigenação (WANG *et al.*, 2012; MOREIRA; REZENDE; PASA, 2020).

O OMM caracterizado neste estudo é constituído principalmente pelos ácidos graxos oleico (C18:1) e palmítico (C16:0), 65,53 e 17,46% (m/m), respectivamente. Associado à presença em menor quantidade de outros ácidos graxos, como palmitoleico

(C16:1), esteárico (C18:0), linoleico (C18:2) e linolênico (C18:3). Os valores são semelhantes aos determinados por outros autores, conforme mostrado na Figura 8.

Figura 8 — Comparativo da composição do óleo de macaúba.



Fonte: Autor, 2023.

Alessio e seus colaboradores (2017), apresentaram um maior valor em ácido oleico,  $74,18 \pm 1,85\%$  (m/m) e um menor valor em ácido palmítico,  $13,05 \pm 0,66\%$  (m/m). Moreira, Rezende e Pasa (2020), encontraram teores de C18:1 e C16:0 equivalentes a 53,52 e 17,24% (m/m), respectivamente. A diferença da composição química dos óleos pode ser explicada pelo estágio de maturação do mesocarpo do fruto da macaúba e pelas condições climáticas distintas dos locais onde estão alocadas as populações naturais desta palmeira, levando a uma maior formação de ácidos graxos monoinsaturados (LIEB *et al.*, 2019; ALVES, 2022).

O OMM apresentou 66,68% (m/m) em compostos conversíveis em AGL (MAG, DAG e TAG), compatível com a convertibilidade de  $61,6 \pm 1,4\%$  (m/m) observada por Ribeiro *et al.* (2017). Esses números indicam a presença de uma quantidade significativa de outros constituintes no óleo bruto, podendo ser impurezas ou compostos bioativos que não contribuiriam para o teor de AGL (ALESSIO *et al.*, 2017). Portanto, as etapas de purificação são muito importantes para a avaliação dos aspectos técnicos e econômicos da utilização do OMM, em grande escala, na produção de biocombustíveis (NAVARRO-DÍAZ *et al.*, 2014).

## 4.2 Caracterização dos catalisadores

As propriedades texturais obtidas através de fisissorção de nitrogênio para os suportes calcinados a 500 °C estão descritas na Tabela 7. A  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> apresentou menor valor de área superficial ( $S_{\text{BET}} = 285,20 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ), e maiores valores de volume ( $V_{\text{poro}} = 0,75 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ) e de diâmetro ( $D_{\text{poro}} = 6,78 \text{ nm}$ ) de poro, comparada com a SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $S_{\text{BET}} = 348,06 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ,  $V_{\text{poro}} = 0,57 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ , e  $D_{\text{poro}} = 4,50 \text{ nm}$ ; e com a MCM-41, que de acordo com os estudos de Silva *et al.* (2021)\*, exibiu  $S_{\text{BET}} = 885,00 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ,  $V_{\text{poro}} = 0,57 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ , e  $D_{\text{poro}} = 3,20 \text{ nm}$ .

Tabela 7 — Propriedades texturais dos suportes calcinados.

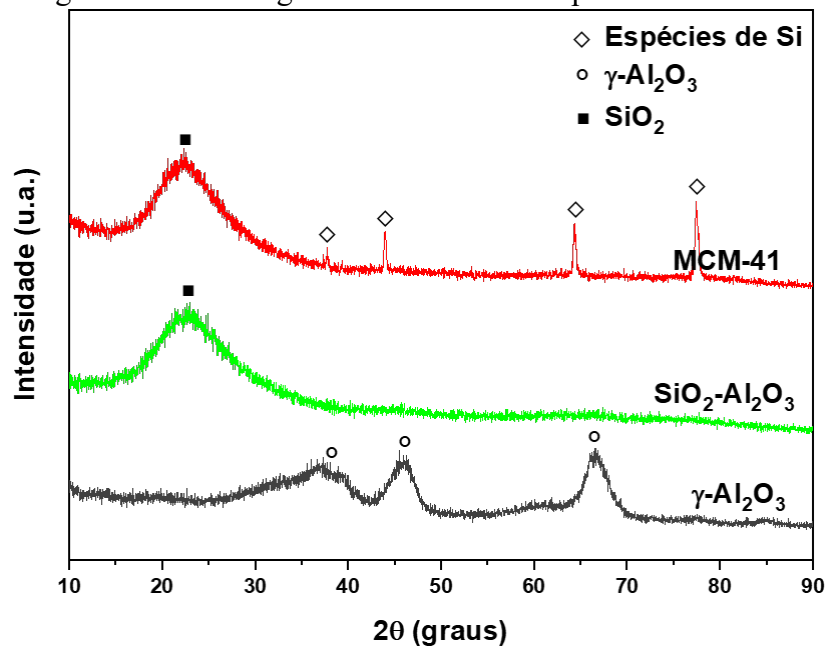
Amostra	$S_{\text{BET}} \text{ (m}^2 \cdot \text{g}^{-1}\text{)}$	$V_{\text{poro}}^{\text{a}} \text{ (cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}\text{)}$	$D_{\text{poro}}^{\text{a}} \text{ (nm)}$
$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	285,20	0,75	6,78
SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	348,06	0,57	4,50
*MCM-41	885,00	0,72	3,20

Fonte: Autor, 2023.

Legenda: <sup>a</sup>Método BJH, a partir da isoterma de dessorção.

Na Figura 9 são apresentados os espectros de difração de raios-X (DRX) de alto ângulo dos suportes calcinados a 500 °C.

Figura 9 — Difratogramas de DRX dos suportes calcinados.



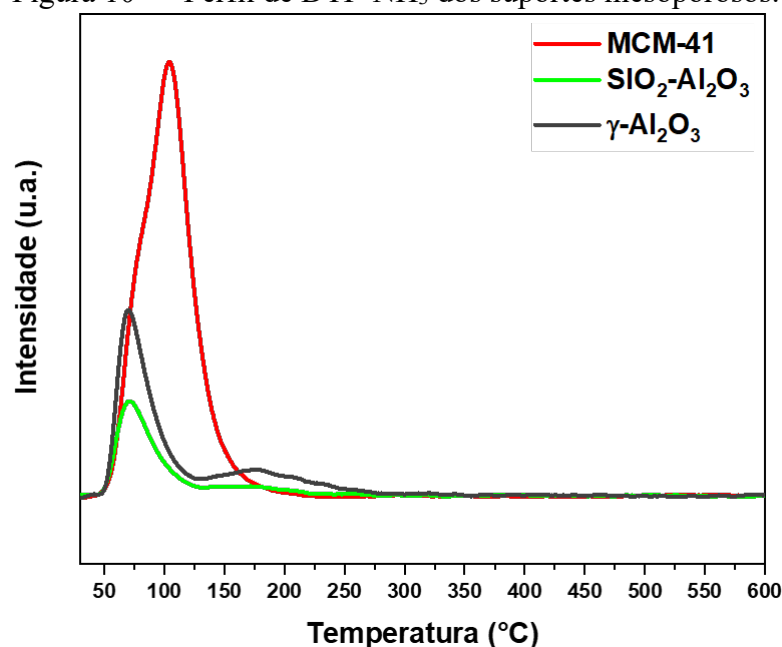
Fonte: Autor, 2023.



A peneira molecular MCM-41 apresentou fase cristalina nas posições  $2\theta = 43,9^\circ$ ;  $64,3^\circ$  e  $77,5^\circ$  (ICSD n° 068162), nos planos (1 0 0), (1 1 0) e (2 0 0), referente à estrutura hexagonal porosa (JANKOWSKA *et al.*, 2020). A  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  exibiu pico característico da estrutura amorfa para o óxido de silício ( $\text{SiO}_2$ ) na posição  $2\theta = 22,6^\circ$  (ICSD n° 075651), não sendo observada a presença de cristais de alumínio (Al), indicando que estes óxidos estão bem dispersos entre si (GUO *et al.*, 2019). Enquanto a  $\text{Al}_2\text{O}_3$  apresentou picos correspondentes à fase  $\gamma$  nas posições  $2\theta = 37,7^\circ$ ;  $45,9^\circ$  e  $66,8^\circ$  (ICSD n° 066558), estrutura com baixa cristalinidade.

Os perfis de dessorção de amônia à temperatura programada (DTP- $\text{NH}_3$ ) dos suportes mesoporosos são mostrados na Figura 10, indicando as forças relativas dos sítios ácidos.

Figura 10 — Perfil de DTP- $\text{NH}_3$  dos suportes mesoporosos.



Fonte: Autor, 2023.

A dessorção de amônia ( $\mu\text{mol NH}_3\cdot\text{g}^{-1}$  de suporte) está associada à concentração de sítios ácidos totais ( $C_{\text{SAT}}$ ), e a razão entre esse valor e a área superficial específica ( $S_{\text{BET}}$ ), representa a densidade de sítios ácidos totais ( $D_{\text{SAT}}$ ) (KHDER *et al.*, 2018; FREITAS *et al.*, 2021). Segundo Kumar *et al.* (2016), as amostras que têm perfil de DTP- $\text{NH}_3$  em temperatura baixa (50-250  $^\circ\text{C}$ ), possuem sítios ácidos fracos; na faixa de temperatura entre 250 e 500  $^\circ\text{C}$  (intermediária), sítios ácidos de força média; e em altas temperaturas (500-850  $^\circ\text{C}$ ), apresentam sítios ácidos mais fortes.

A MCM-41 forneceu maior área dessorção de amônia (NH<sub>3</sub>), com o aumento da temperatura de 50 °C até 200 °C, demonstrando ser promissora para formação de acidez de Lewis (sítios fracos), sobretudo, quando funcionalizada pela adição de compostos sulfurados (KHDER *et al.*, 2018). A SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> exibiu uma acidez fraca, conforme indicado pelo intervalo estreito de temperatura de dessorção de NH<sub>3</sub> (50-225 °C), conforme mostrado na Tabela 8. Enquanto a  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> apresentou uma tendência de sítios ácidos de força média (50-275 °C), devido à presença da acidez de Brønsted (SATYARTHI; SRINIVAS; RATNASAMY, 2011).

Tabela 8 — Dados quantitativos da DTP-NH<sub>3</sub> dos suportes calcinados.

Amostra	Faixa de Temperatura (°C)	Dessorção de NH <sub>3</sub> <sup>a</sup> (μmol NH <sub>3</sub> ·g <sup>-1</sup> )	C <sub>SAT</sub> /S <sub>BET</sub> (μmol NH <sub>3</sub> ·m <sup>-2</sup> )
$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	50-275	249,26	0,87
SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	50-225	124,87	0,36
MCM-41	50-200	659,48	0,75

Fonte: Autor, 2023.

Legenda: <sup>a</sup>Obtida pelo somatório das áreas dos picos.

A MCM-41 exibiu concentração de sítios ácidos (C<sub>SAT</sub> = 659,48 μmol NH<sub>3</sub>·g<sup>-1</sup>). Resultado compatível com o determinado por Costa *et al.* (2021), C<sub>SAT</sub> = 530,00 μmol·g<sup>-1</sup>, obtida pela termodessorção de piridina (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N). Em comparação com os demais suportes, a SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> apresentou os menores valores de concentração e de densidade de sítios ácidos totais (C<sub>SAT</sub> = 124,87 μmol NH<sub>3</sub>·g<sup>-1</sup> e D<sub>SAT</sub> = 0,36 μmol NH<sub>3</sub>·m<sup>-2</sup>).

A  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> exibiu C<sub>SAT</sub> intermediária (249,26 μmol NH<sub>3</sub>·g<sup>-1</sup>) e maior valor de D<sub>SAT</sub> (0,87 μmol NH<sub>3</sub>·m<sup>-2</sup>), semelhantes aos valores encontrados por Störm e colaboradores (2015): C<sub>SAT</sub> = 220,00 μmol NH<sub>3</sub>·g<sup>-1</sup> e D<sub>SAT</sub> = 1,12 μmol NH<sub>3</sub>·m<sup>-2</sup>; e Visioli, Castilhos e Silva (2019): C<sub>SAT</sub> = 300,00 μmol NH<sub>3</sub>·g<sup>-1</sup> e D<sub>SAT</sub> = 1,43 μmol NH<sub>3</sub>·m<sup>-2</sup>, que constataram tanto a acidez de Lewis (sítios mais fracos), quanto a acidez de Brønsted (sítios mais fortes) neste suporte.

### 4.3 Teste catalítico

Os parâmetros das reações de hidrólise do óleo de macaúba (OMM), realizadas em diferentes temperaturas (250 e 50 °C), estão listados na Tabela 9. Nas reações heterogêneas os suportes  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e MCM-41 foram utilizados como

catalisadores. Também foi desenvolvido o teste catalítico com a amostra 10Sn/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> apenas a 50 °C. As reações homogêneas foram conduzidas sem a presença de catalisador (Controle). Avaliou-se a conversão de triacilglicerídeos (TAG) e as seletividades dos principais compostos de interesse: ácido palmítico (C16:0), ácido oleico (C18:0) e mono e diacilglicerídeos (MAG+DAG), após um período de 120 min de reação.

Tabela 9 — Comparativo dos parâmetros reacionais em diferentes temperaturas de reação.

Amostra	Temperatura (°C)	X <sub>TAG</sub> (%mol)	S <sub>C16:0</sub> (%mol)	S <sub>C18:1</sub> (%mol)	S <sub>(MAG+DAG)</sub> (%mol)
Controle	250	94,84	13,04	57,42	23,79
$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		99,99	10,04	45,40	4,86
SiO <sub>2</sub> - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		99,65	8,37	37,46	21,15
MCM-41		99,59	10,60	47,58	26,53
Controle	50	17,53	7,10	25,92	58,38
$\gamma$ - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		47,32	9,78	53,62	23,60
10Sn/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		46,29	10,2	51,24	21,86
SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		31,22	7,48	51,69	31,23
MCM-41		18,69	6,74	58,87	29,66

Fonte: Autor, 2023.

A conversão de TAG ocorreu completamente nas reações heterogêneas a 250 °C ( $X_{TAG} > 99,00\%$ ), e quase completamente na reação sem catalisador ( $X_{TAG} = 94,84\%$ ) à mesma temperatura, ou seja, as condições termodinâmicas favoreceram a hidrólise térmica (PATIL *et al.*, 1988a; FORERO-HERNANDEZ *et al.*, 2017).

Além da seletividade para os principais AGL constituintes do OMM bruto, após 120 min de reação de hidrólise catalisada pela  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, observou-se valores de seletividade consideráveis para os ácidos palmitoleico, esteárico, linoleico e linolênico: S<sub>C16:1</sub> = 5,66%, S<sub>C18:0</sub> = 3,72%, S<sub>C18:2</sub> = 15,15% e S<sub>C18:3</sub> = 6,41%, respectivamente. As reações catalisadas pelos demais suportes também apresentaram seletividade elevada para outros compostos nas mesmas condições reacionais: SiO<sub>2</sub>- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (S<sub>C16:1</sub> = 5,91% S<sub>C18:2</sub> = 19,83%); e MCM-41 (S<sub>C16:1</sub> = 2,22%, S<sub>C18:2</sub> = 4,73% e S<sub>C18:3</sub> = 1,92%).

Com exceção da hidrólise completa alcançada na reação catalisada pela  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, após 2 horas de reação, com base na menor seletividade em MAG+DAG (4,86%), não foi possível avaliar com clareza a atividade catalítica dos suportes através da análise de todos os

parâmetros reacionais. Portanto, as análises foram realizadas à uma menor temperatura (50 °C) no intuito de investigar o desempenho de cada sólido com mais detalhes.

O OMM utilizado como reagente possui elevado índice de acidez, que promove uma maior solubilidade de água na fase óleo (LASCARAY, 1949; HUANG *et al.*, 2013). Segundo Alenezi *et al.* (2009), os ácidos graxos livres (AGL) podem atuar na hidrólise como catalisadores de Brønsted, pois eles promovem a reação através da protonação do oxigênio da carbonila das moléculas reagentes, tornando-as facilmente suscetíveis ao ataque nucleofílico de uma molécula de água, formando outra molécula de AGL (MINAMI; SAKA, 2006).

Para a menor temperatura reacional, 50 °C, a baixa atividade catalítica da MCM-41 fornece um valor de conversão ( $X_{TAG} = 18,69\%$ ) próximo à conversão alcançada na hidrólise homogênea ( $X_{TAG} = 17,53\%$ ). Segundo Fogler (2014), o pequeno diâmetro de poros apresentado pela peneira molecular, desfavorecem a transferência de massa interna e, conseqüentemente, a adsorção das moléculas reagentes nos sítios ativos. Essa característica pode ser contornada pela adição de surfactantes no material (GUO *et al.*, 2019).

No entanto, observou-se uma alta seletividade em ácido oleico para a MCM-41 ( $S_{C18:1} = 58,87\%$ ), comparada com menor seletividade para o ácido oleico obtida na reação sem catalisador ( $S_{C18:1} = 25,92\%$ ) a 50 °C. Indicando o potencial da aplicação deste suporte como catalisador em reações que requerem a seletividade de um produto específico. Principalmente, após a funcionalização do material (KHDER *et al.*, 2018; COSTA *et al.*, 2021).

O suporte  $SiO_2-Al_2O_3$  apresentou conversão de TAG (31,22%) inferior à da  $\gamma-Al_2O_3$  ( $X_{TAG} = 47,32\%$ ) nesta temperatura. Contudo, as seletividades dos ácidos graxos obtidas nas reações catalisadas por estes suportes não exibiram diferença significativa entre si ( $SiO_2-Al_2O_3$ :  $S_{C16:0} = 7,48\%$  e  $S_{C18:1} = 51,69\%$ ;  $\gamma-Al_2O_3$ :  $S_{C16:0} = 9,78\%$  e  $S_{C18:1} = 53,62\%$ ).

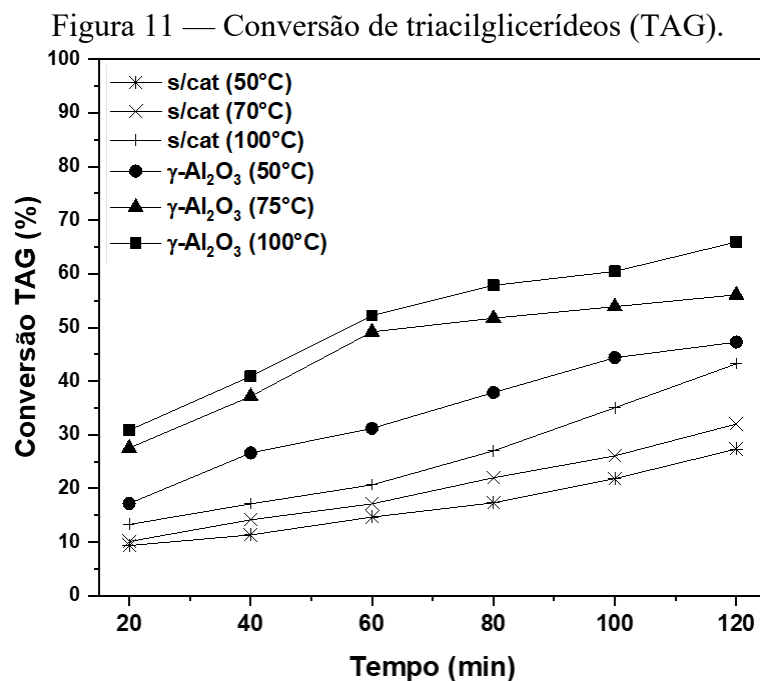
Utilizando-se a  $\gamma-Al_2O_3$  como catalisador na hidrólise do óleo de macaúba, esta reação foi facilitada, obtendo-se uma elevada conversão dos glicerídeos, uma alta seletividade em ácidos graxos, associada com a menor seletividade para os compostos mono e diacilglicerídeos ( $S_{(MAG+DAG)} = 23,60\%$ ). O melhor desempenho pode ser explicado pela maior presença de sítios ácidos de Lewis na superfície catalítica da  $\gamma-Al_2O_3$ , além dos maiores volumes e diâmetros dos poros, favorecendo o transporte de massa (DÍAZ, 2012; VISIOLI; CASTILHOS; SILVA, 2019).

A amostra  $10Sn/\gamma-Al_2O_3$  mostrou desempenho semelhante ao da  $\gamma-Al_2O_3$  para a reação de hidrólise. Portanto, um estudo mais detalhado acerca do percentual de estanho na amostra e da temperatura reacional é recomendado, verificando a influência na conversão de

triglicerídeos, bem como uma possível alteração na seletividade de determinados produtos, com o objetivo de produzir catalisadores bimetálicos com potencial para a aplicação na reação de hidrólise-hidrogenação.

#### 4.4 Estudo cinético

Na Figura 11 são mostrados os resultados da conversão de triacilglicerídeos (TAG), obtidas nas reações de hidrólise do óleo do mesocarpo da macaúba (OMM) conduzidas pressão e agitação constantes (aproximadamente 50 bar e 800 rpm). Os valores de conversão de triacilglicerídeos (TAG), rendimento em mono e diacilglicerídeos (MAG e DAG) e rendimento em ácidos graxos livres (AGL) estão em porcentagem em números de mols. A máxima conversão de TAG nas reações sem catalisador foi de 43,25% a 100 °C, após 120 min, fornecendo um rendimento em AGL igual a 50,63%. Nas mesmas condições reacionais, a hidrólise catalítica forneceu os maiores valores de conversão de TAG (65,96%) e de rendimento em AGL (76,10%).



Fonte: Autor, 2023.

Os parâmetros cinéticos para a hidrólise encontram-se descritos na Tabela 10. A hidrólise de óleos e gorduras é uma reação de equilíbrio e caracteriza-se por um aumento gradual na velocidade de reação, devido ao aumento da solubilidade da água em AGL, MAG e DAG, ao longo da reação (DIECKELMANN; HEINZ, 1988). O elevado teor inicial de água

( $2,96 \pm 0,20\%$  m/m) no óleo bruto de macaúba do mesocarpo do fruto da macaúba pode ter contribuído para que a reação ocorra no sentido da formação de ácidos graxos. A reação procede em 3 estágios, que ocorrem simultaneamente em velocidades diferentes. Na tabela abaixo estão descritas as constantes de velocidade aparentes e a taxa de reação específica para a primeira etapa da hidrólise (conversão de TAG).

Tabela 10 — Comparativo dos parâmetros cinéticos em diferentes temperaturas de reação.

Reação	Temperatura [°C]	$k'_A$ [(mol/L) <sup>2</sup> ·min <sup>-1</sup> ]	$k_A$ [L·mol <sup>-1</sup> ·min <sup>-1</sup> ]	$-r'_{A0}$ [mol·g <sub>cat</sub> <sup>-1</sup> ·min <sup>-1</sup> ]
<b>Controle (Branco)</b>	50	2,60E-03	9,69E-05	-
	75	3,20E-03	1,19E-04	-
	100	4,00E-03	1,49E-04	-
<b>Catalítica (<math>\gamma</math>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)</b>	50	5,80E-03	2,16E-04	1,93E-04
	75	8,20E-03	3,06E-04	2,72E-04
	100	1,18E-02	4,40E-04	3,92E-04

Fonte: Autor, 2023.

Os valores de energia de ativação ( $E'_A$ ) e do fator pré-exponencial da equação de Arrhenius ( $A'_0$ ) calculados para as reações homogênea e heterogênea em função de  $C_{B0}^{OB}$  são respectivamente:  $E'_A = 10,70$  kJ·mol<sup>-1</sup> e  $A'_0 = 2,65$ ;  $E'_A = 6,92$  kJ·mol<sup>-1</sup> e  $A'_0 = 32,0$ . Calculando a constante de velocidade aparente a 250 °C ( $k_{250}$ ) – temperatura que foi realizado o teste catalítico (Item 4.3) – através da equação de Arrhenius, verificou-se que esta é cerca da 30 vezes maior, em comparação com a da reação homogênea na mesma temperatura.

Para a catálise heterogênea, dois mecanismos foram propostos: Mecanismo de Langmuir-Hinshelwood e Hougen-Watson, obtido a partir do modelo geral Langmuir-Hinshelwood e Hougen-Watson – modelo LHHW (HOUGEN *et al.*, 1959<sup>2</sup> apud DÍAZ, 2012); e Eley-Rideal Mechanism (ELEY; RIDEAL, 1940<sup>3</sup> apud DÍAZ, 2012). A modelagem molecular computacional é uma alternativa para o estudo do mecanismo da reação e dos parâmetros cinéticos, podendo dizer se a reação acontece na fase líquida ou na superfície do catalisador.

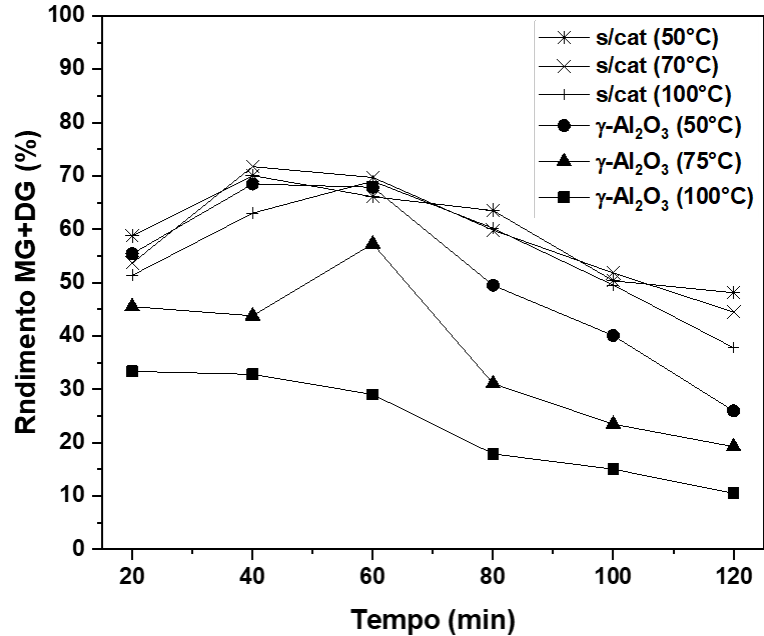
Conforme pode ser visto na Figura 12, na temperatura de 50 °C, após 120 min de hidrólise homogênea, obteve-se o maior rendimento em MAG+DAG (48,11%). Até 60 min

<sup>2</sup>HOUGEN, O. A.; WATSON, K. M. **Chemical Process Principles Part three Kinetics and catalysis**. New York: John Wiley, 1959.

<sup>3</sup>ELEY, D. D.; RIDEAL, E. K. Parahydrogen Conversion on Tungsten. **Nature**, v. 146, n. 40, p. 401-402, 1940.

iniciais, observa-se um aumento no rendimento de MAG e DAG, que posteriormente é decrescido até o final da reação. Exceto na hidrólise catalítica a 100 °C, cujo rendimento é reduzido do início da reação, chegando ao menor valor observado no comparativo (10,51%).

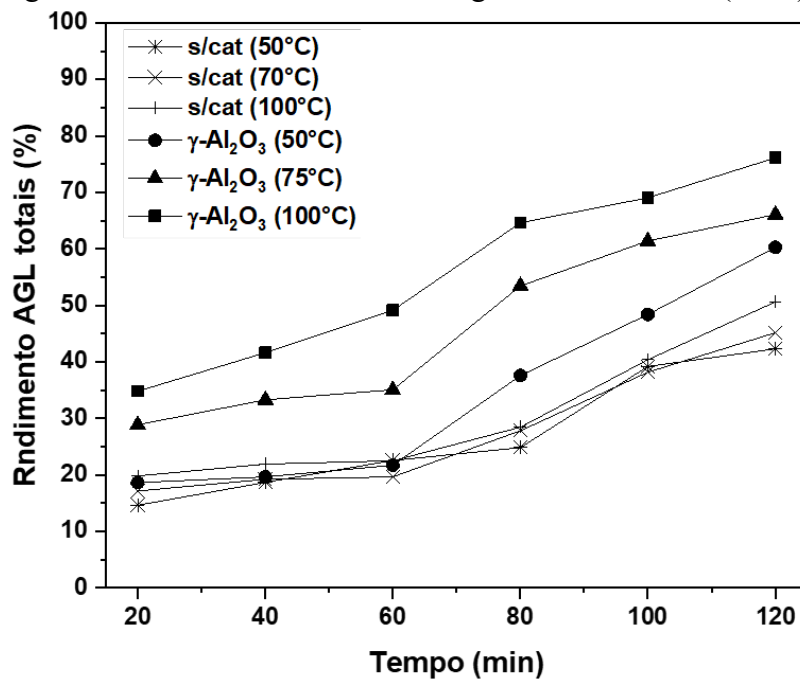
Figura 12 — Rendimento em mono e diacilglicerídeos (MAG+DAG).



Fonte: Autor, 2023.

O rendimento em AGL está representado na Figura 13.

Figura 13 — Rendimento em ácidos graxos livres totais (AGL).



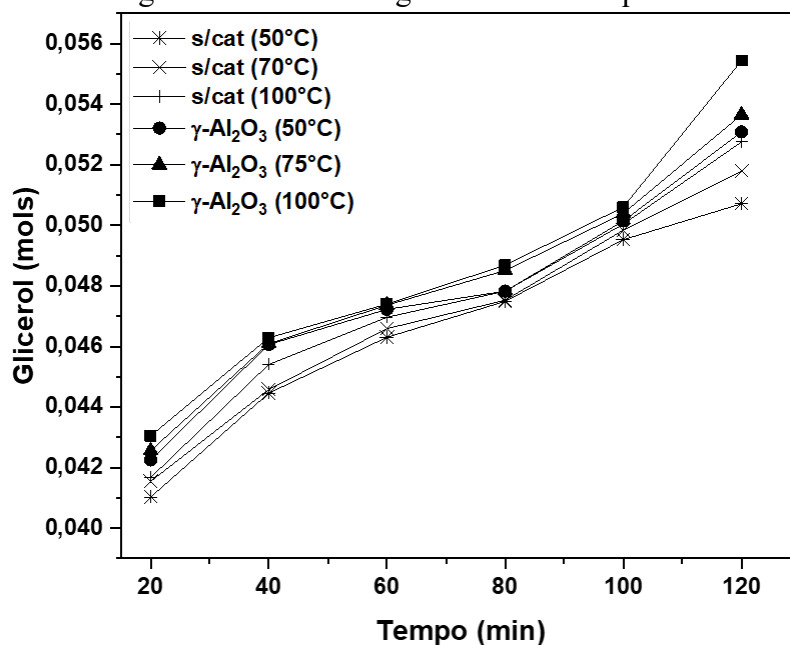
Fonte: Autor, 2023.

Na reação de hidrólise catalisada pela  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  a 100 °C, o rendimento em AGL duplicou entre 20 e 120 min, chegando a um valor final de 76,10%. Ao comparar com reação catalítica na temperatura de 75 °C, que apresentou máximo rendimento em AGL igual a 66,06%, menor conversão de TAG (56,11%) e um maior rendimento em MAG e DAG (19,24%), esses resultados evidenciam que a temperatura interfere diretamente na hidrólise. O mesmo pode ser observado nas reações homogêneas a 50, 75 e 100 °C ( $X_{\text{TAG}}$ : 27,36; 32,02 e 43,25%, respectivamente). Quanto maior a temperatura reacional maior será a conversão.

O aumento no rendimento em AGL associado com a diminuição no rendimento em MAG e DAG, evidenciam o grau completo de hidrólise, com ocorrência da terceira etapa da reação. A reação reversível ainda pode ocorrer, na qual o DAG é convertido em monoacilglicerídeos e estes, posteriormente, a triacilglicerídeos (WANG *et al.* 2012; SERAFINI; TONETTO, 2019).

Os AGL, formados na hidrólise, podem atuar como um catalisador ácido de Brønsted. Ao serem dissociados, os AGL eliminam um próton, que, por sua vez, protona o oxigênio da carbonila dos glicerídeos, favorecendo o ataque nucleofílico pela água, seguido pela desprotonação do ácido carboxílico (MINAMI; SAKA, 2006; ALENEZI *et al.*, 2009). Portanto, o aumento da temperatura e o óleo parcialmente hidrolisado favorecem a difusão da água na fase orgânica, em comparação com óleos e gorduras neutralizados (LASCARAY, 1952; FORERO-HERNANDEZ *et al.*, 2021).

Figura 14 — Mols de glicerol na fase aquosa.



Fonte: Autor, 2023.



Segundo Lascaray (1949), a relação entre as quantidades de água e óleo é fundamental no rendimento quando a reação atinge o equilíbrio, que é determinado apenas com base na razão óleo/água, sendo independente da temperatura. Pois a reação ocorre no sentido dos reagentes, com o aumento da concentração de glicerol na fase aquosa (Figura 14).

De acordo com Crisóstomo (2018), a dissolução da água no óleo pode ser aumentada pela utilização de um catalisador adequado, acelerando a reação, conforme mostra o resultado obtido com a  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Entretanto, o aumento de água pode diminuir a atividade catalítica na reação heterogênea, devido ao envenenamento dos sítios ácidos do catalisador. Estando sujeitos a esta ação alguns óxidos metálicos, peneiras moleculares e algumas zeólitas.

Díaz *et al.* (2014), obtiveram um mínimo de 85% de conversão na reação de hidrólise para todos as corridas realizadas utilizando o óleo de soja e sebo como matéria-prima. Determinando que as condições de operação para atingir a concentração máxima de ácido esteárico foi de 25% do catalisador de NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (m/m) ou 5% do catalisador PdO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, uma razão de óleo/água de 1:1 (m/m), na temperatura de 290 °C e velocidade de agitação de 500 rpm, utilizando um reator batelada.

Alenezi *et al.* (2009), verificaram um rendimento em ácidos graxos superior a 90% em uma reação autocatalítica de hidrólise de fluxo contínuo de óleo de girassol com água subcrítica, em uma faixa de temperatura entre 300-350 °C, a 20 MPa, sem o uso de qualquer catalisador, considerando o método eficaz.

Satyarthi; Srinivas e Ratnasamy (2011), demonstraram que complexos sólidos de cianeto de metal duplo Fe-Zn exibem alta atividade catalítica para hidrólise de óleos vegetais e gordura animal. Em uma reação em batelada, a conversão completa de triglicerídeos de óleo vegetal em ácidos graxos com seletividade maior que 73% em peso foi obtida na temperatura de 180 °C, pressão autógena e com 5% em peso de catalisador.

Silva *et al.* (2016) avaliaram a atividade de compostos à base de estanho (IV) na hidrólise de diferentes óleos vegetais, observando que em comparação com os processos industriais usuais, esses sistemas apresentaram excelentes atividades em temperaturas e pressões amenas e baixas quantidades de catalisador (0,3% m/m). Obtendo-se elevadas conversões de TAG em AGL (até 97%) a baixas temperaturas (140-180 °C), após 4 h em reator batelada, com razão molar óleo:água:catalisador de 1:24:0,01, usando óleo de soja.

## 5 CONCLUSÃO

Diante do que foi proposto nesta etapa, conclui-se que: Características como fácil adaptação a diferentes ecossistemas e boa valorização de seus coprodutos, associadas à alta produtividade de OMM, tornam a macaúba uma cultura promissora para a geração de bioenergia. No entanto, devido à presença de impurezas e compostos bioativos que não contribuem para o rendimento dos produtos de interesse, as etapas de purificação da matéria-prima são muito importantes, a fim de avaliar os aspectos técnicos e econômicos da sua implementação na produção de combustíveis verdes em grande escala.

Todos os materiais mesoporosos utilizados como catalisadores apresentaram atividade catalítica na reação de hidrólise do óleo de macaúba. A maior densidade de sítios ácidos da amostra  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , comparada à MCM-41 e a  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ , pode ser determinante para este desempenho. Observou-se que a conversão dos triglicerídeos é influenciada diretamente pela temperatura e pelo catalisador. Portanto, um estudo termodinâmico mais detalhado, juntamente com a investigação da solubilidade da água na fase óleo, na qual acontece a reação, são fundamentais para a otimização do processo.

O estudo cinético variando os parâmetros: temperatura e tempo reacional, nas reações de hidrólise sem catalisador (Branco) e com catalisador sólido, foi realizado. A partir do qual foi possível avaliar o desempenho catalítico da  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  na hidrólise do óleo de macaúba, através da conversão de TAG, rendimento em AGL e rendimento em MAG e DAG, constantes de velocidade e energia de ativação. O alto teor de água inicial no OMM, pode ter favorecido a reação de hidrólise dos glicerídeos presentes no óleo.

Utilizando a  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  como catalisador, a reação completa foi facilitada, obtendo-se uma elevada conversão de DAG e MAG e alto rendimento em AGL. A reação pode ter sido acelerada pela maior solubilidade da água na fase óleo causada pelo catalisador. Já as reações homogêneas tendem a prosseguir lentamente, com menor rendimento em ácidos graxos livres. Aparentemente, a concentração do glicerol não afetou a concentração dos produtos durante o equilíbrio, durante o tempo de reação analisado. O estágio estacionário em relação à conversão dos triacilglicerídeos não foi atingido em nenhuma das reações.

A  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  foi selecionada para a síntese de catalisadores bifuncionais com diferentes teores de estanho (Sn) (ANEXO II), a fim de investigar suas propriedades através de técnicas de caracterização de catalisadores. Posteriormente, visando a aplicação destes na reação de hidrólise-hidrogenação simultâneas, através da associação com outros metais que possuem poder desidrogenante.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABROKWAH, R. Y.; DESHMANE, V. G.; KUILA, D. Comparative performance of M-MCM-41 (M: Cu, Co, Ni, Pd, Zn and Sn) catalysts for steam reforming of methanol. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 425, p. 10-20, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2016.09.019>

AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS – ANP. Resolução n. 856, de 22 de outubro de 2021. Estabelece as especificações do querosene de aviação JET A e JET A-1, dos querosenes de aviação alternativos e do querosene de aviação C (JET C) e dá outras providências. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, Ed. 201, p. 89, out. 2021.

ALENEZI, R.; LEEKE, G. A.; SANTOS, R. C. D.; KHAN, A. R. Hydrolysis kinetics of sunflower oil under subcritical water conditions. **Chemical Engineering Research and Design**. v. 87, p. 867-873, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2008.12.009>

ALESSIO, C.; RIBEIRO, J. S.; CELANTE, D.; BRONDANI, L.; CASTILHOS, F. Kinetics of methyl esters production with dimethyl carbonate over niobium phosphate. **Energy Conversion and Management**, v. 151, p. 670-680, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2017.09.010>

ALVES, G. C. **Caracterização morfo-agronômica de maciços naturais das palmeiras macaúba (*Acrocomia aculeata* (Jacq) Lodd. ex Mart.) e bocaiúva (*Acrocomia totai* Mart.)**. 2022. 62 f. Dissertação (Mestrado em Agricultura Tropical e Subtropical) – Programa de Pós-graduação do Instituto Agrônomo, Campinas, 2022.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM. **Manual for Rating Motor Fuels by Motor and Research Methods**. Standard Test Method, 5ª ed., 1964.

ANAC (Agência Nacional de Aviação Civil). Meio ambiente: Combustíveis Sustentáveis para a Aviação. 2019. Disponível em: <https://www.anac.gov.br/assuntos/paginas-tematicas/meio-ambiente/combustiveis-sustentaveis-para-a-aviacao> . Acesso em 28 jul. 2022.

ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS – AOAC International. **Official methods of analysis: Food composition, additives, natural contaminants**. Gaithersburg, MD, v. 2, 16ª ed., 1997.

BARROS, T. R. B. **Produção de biodiesel a partir da transesterificação do óleo de soja utilizando o catalisador MoO<sub>3</sub>/CeO<sub>2</sub>/MCM-41**. 2017. 90 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Pós-graduação de Engenharia Química, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2017.

BENTALEB, F.; MARCEAU, E. Influence of the textural properties of porous aluminas on the reducibility of Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. **Microporous and mesoporous materials**, v. 156, p. 40-44, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2012.02.018>.

**BIODIESELBR:** Zona da Mata pode produzir 230 milhões de litros de bioquerosene em 2031. 2019. Disponível em: <https://www.biodieselbr.com/noticias/materia-prima/macauaba/zona-da-mata-pode-produzir-230-milhoes-de-litros-de-bioquerosene-de-aviacao-em-2031-240619> . Acesso em 27 jan. 2023.

CARREÑO-BARRERA, J.; MAIA, A. C. D.; COLOMBO, C. A.; NÚÑEZ-AVELLANEDA, L. A. Co-pollination, constancy, and efficiency over time: small beetles and the reproductive success of *Acrocomia aculeata* (Arecaceae) in the Colombian Orinoquia. **Botany Letters**, v. 168, n. 3, p. 395-407, 2021. <https://doi.org/10.1080/23818107.2021.1893215>

CHIARAMONTI, D.; BUFFI, M.; RIZZO, A. M.; LOTTI, G.; PRUSSI, M. Biohydrocarbons through catalytic pyrolysis of used cooking oils and fatty acids for sustainable jet and road fuel production. **Biomass and Bioenergy**, v. 95, p. 424-435, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2016.05.035>

COLOMBO, C. A.; BERTON, L. H. C.; DIAZ, B. G.; FERRARI, R. A. The oil & protein crop supply chain in south america la filière oléoprotéagineuse en Amérique du sud. **EDP Sciences**, v. 25, n. 1, p. 9, 2018. <https://doi.org/10.1051/ocl/2017038>

COSTA, B. E. B.; DAMASCENO, R. F.; SILVA, A. O.; MENEGHETTI, S. M. Characterization of mesoporous stannosilicates obtained via non-hydrothermal synthesis using  $\text{Na}_2\text{SnO}_3$  as the precursor. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 310, p. 110630, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2020.110630>

CRISÓSTOMO, C. A. B. **Conversão catalítica do óleo de soja utilizando catalisadores de Ni e Ni-Sn suportados em  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$** . 2018. 133 f. Tese (Doutorado em Ciências e Tecnologias de Biocombustíveis) – Programa de Pós-graduação em Biocombustíveis, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2018.

CRISÓSTOMO, C. A. B.; ALMEIDA, T. S. S.; SOARES, R. R. Towards triglycerides based biorefineries: Hydrolysis-reforming-hydrogenation in one-pot over Ni/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  based catalysts. **Catalysis Today**, v. 367, p. 124-136, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.07.020>

CRUZ, Y. R.; ROSSA, V.; DÍAZ, G. C.; CÁRDENAS, D. A. V.; MUCHAVE, G. J.; CARDOSO, W. R.; ARANDA, D. A. G. Hydrolysis reaction of Brazilian macauba oil using zeolite and phosphated niobia as catalysts. **International Journal of Development Research**, v. 11, p. 43810-43818, 2021. <https://doi.org/10.37118/ijdr.20783.01.2021>

DÍAZ, G. C. **Hidrólise e Hidrogenação simultânea (óleo de soja e de sebo bovino) - efeito do metal suportado**. 2012. 206 f. Tese (Doutorado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2012.

DÍAZ, G. C.; TAPANES, N. D. L. C. O.; CÂMARA, L. D. T.; ARANDA, D. A. Glycerol conversion in the experimental study of catalytic hydrolysis of triglycerides for fatty acids production using Ni or Pd on  $\text{Al}_2\text{O}_3$  or  $\text{SiO}_2$ . **Renewable Energy**, v. 64, p. 113-122, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2013.11.006>

DIECKELMANN, G.; HEINZ, H. J. The basics of industrial oleochemistry. **Oleochemical Consulting International, Saarn, Germany**, p. 97-102, 1988.

DOMÍNGUEZ-BARROSO, M. V.; HERRERA, C.; LARRUBIA; M. A.; ALEMANY, L. J. D. Diesel oil-like hydrocarbon production from vegetable oil in a single process over Pt–Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Pd/C combined catalysts. **Fuel Processing Technology**, v. 148, p. 110-116, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2016.02.032>

ECHEVERRI, D. A.; MARÍN, J. M.; RESTREPO, G. M.; RIOS, L. A. Characterization and carbonylic hydrogenation of methyl oleate over Ru-Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Effects of metal precursor and chlorine removal. **Applied Catalysis A: General**, v. 366, n. 2, p. 342-347, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2009.07.029>

**EMBRAPA (Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária):** Brasil e Paraguai fazem parceria para extrair óleo de macaúba com alta qualidade. 2019. Disponível em: <https://www.embrapa.br/busca-de-noticias/-/noticia/40989603/brasil-e-paraguai-fazem-parceria-para-extrair-oleo-de-macauaba-com-alta-qualidade>. Acesso em: 27 jan. 2023.

ETIM, A. O.; MUSONGE, P.; ELOKA-EBOKA, A. C. Effectiveness of biogenic waste-derived heterogeneous catalysts and feedstock hybridization techniques in biodiesel production. **Biofuels, Bioproducts and Biorefining**, v. 14, n. 3, p. 620-649, 2020. <https://doi.org/10.1002/bbb.2094>

**EXAME:** Fabricante de diesel verde defende biocombustível no transporte coletivo. 2021. Disponível em: <https://exame.com/esg/fabricante-de-diesel-verde-defende-biocombustivel-no-transporte-coletivo/>. Acesso em 27 jan. 2023.

FAROBIE, O.; MATSUMURA, Y. State of the art of biodiesel production under supercritical conditions. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 63, p. 173-203, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.peccs.2017.08.001>

FOGLER, H. S. **Cálculo de Reatores: O Essencial da Engenharia das Reações Químicas**. 1ª Ed. Rio de Janeiro: LTC – Livros Técnicos e Científicos, 2014.

FORERO-HERNANDEZ, H.; JONES, M. N.; SARUP, B.; JENSEN, A. D.; ABILDSKOV, J.; SIN, G. Comprehensive development, uncertainty and sensitivity analysis of a model for the hydrolysis of rapeseed oil. **Computers & Chemical Engineering**, v. 133, p. 106631, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.compchemeng.2019.106631>

FORERO-HERNANDEZ, H.; JONES, M.; SARUP, B.; ABILDSKOV, J.; JENSEN, A. D.; SIN, G. A simplified kinetic and mass transfer modelling of the thermal hydrolysis of vegetable oils. In: **Computer Aided Chemical Engineering**. Elsevier, 2017. p. 1177-1182. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63965-3.50198-7>

FREITAS, L. N. S.; SOUSA, F. P.; CARVALHO, A. R.; PASA, V. M. D. Study of direct synthesis of bio-hydrocarbons from macauba oils using zeolites as catalysts. **Fuel**, v. 287, p. 119472-119483, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.119472>

GARBARINO, G.; CHITSAZAN, S.; PHUNG; T. K.; RIANI, P.; BUSCA, G. Preparation of supported catalysts: A study of the effect of small amounts of silica on Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 505, p. 86-97, 2015.  
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2015.07.017>

GIAKOUMIS, E. G. A statistical investigation of biodiesel physical and chemical properties, and their correlation with the degree of unsaturation. **Renewable Energy**, v. 50, p. 858-878, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2012.07.040>

GUO, Y. H.; PAN, G. X.; XU, M. H.; WU, T.; WANG, Y. Y. Synthesis and adsorption desulfurization performance of modified mesoporous silica materials M-MCM-41 (M= Fe, Co, Zn). **Clays and Clay Minerals**, v. 67, n. 4, p. 325-333, 2019.  
<https://doi.org/10.1007/s42860-019-00030-3>

HUANG, P. P.; YANG, R. F.; QIU, T. Q.; FAN, X. D. Solubility of fatty acids in subcritical water. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 81, p. 221-225, 2013.  
<https://doi.org/10.1016/j.supflu.2013.06.009>

**INOCAS (Innovative Oil and Carbon Solutions):** Impulsionando a agropecuária rumo à sustentabilidade. 2019. Disponível em: <https://www.inocas.com.br> . Acesso em: 16 dez. 2022.

INTERNATIONAL AIR TRANSPORT ASSOCIATION – IATA. **Sustainable Aviation Fuel Roadmap**. Montreal—Geneva, 1ª Ed., 2015.

INTERNATIONAL CIVIL AVIATION ORGANIZATION – ICAO. **Environmental Protection: Carbon Offsetting and Reduction Scheme for International Aviation (CORSA)**. Montreal, v. 4, 5ª Ed., 2018.

JANKOWSKA, A.; CHŁOPEK, A.; KOWALCZYK, A.; RUTKOWSKA, M.; MICHALIK, M.; LIU, S.; CHMIELARZ, L. Catalytic Performance of Spherical MCM-41 Modified with Copper and Iron as Catalysts of NH<sub>3</sub>-SCR Process. **Molecules**, v. 25, n. 23, p. 5651, 2020.  
<https://doi.org/10.3390/molecules25235651>

KANG, S.; MIAO, R.; GUO, J.; FU, J. Sustainable production of fuels and chemicals from biomass over niobium-based catalysts: A review. **Catalysis Today**, v. 374, p. 61-76, 2021.  
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.10.029>

KHDER, A. E. R. S.; AHMED, S. A.; KHAIROU, K. S.; ALTASS, H. M. Competent, selective and high yield of 7-hydroxy-4-methyl coumarin over sulfonated mesoporous silica as solid acid catalysts. **Journal of Porous Materials**, v. 25, n. 1, p. 1-13, 2018.  
<https://doi.org/10.1007/s10934-017-0414-1>

KING, J.; HOLLIDAY, R.; LIST, G. Hydrolysis of soybean oil. in a subcritical water flow reactor. **Green Chemistry**, v. 1, n. 6, p. 261-264, 1999. <https://doi.org/10.1039/A908861J>

KORANIAN, P.; HUANG, Q.; DALAI, A. K.; SAMMYNAIKEN, R. Chemicals Production from Glycerol through Heterogeneous Catalysis: A Review. **Catalysts**, v. 12, n. 8, p. 897, 2022. <https://doi.org/10.3390/catal12080897>

KUMAR, R.; SHAH, S.; BAHADUR, J.; MELNICHENKO, Y. B.; SEN, D.; MAZUMDER, S.; VINOD, C. P.; CHOWDHURY, B. Highly stable In-SBA-15 catalyst for vapor phase

Beckmann rearrangement reaction. **Microporous and mesoporous materials**, v. 234, p. 293-302, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2016.07.024>

LASCARAY, L. Industrial fat splitting. **Journal of the American Oil Chemist's Society**, v. 29, n. 9, p. 362-366, 1952. <https://doi.org/10.1007/BF02631459>

LASCARAY, L. Mechanism of fat splitting. **Industrial & Engineering Chemistry**, v. 41, n. 4, p. 786-790, 1949. <https://doi.org/10.1021/ie50472a025>

LIEB, V. M.; SCHEX, R.; ESQUIVEL, P.; JIMÉNEZ, V. M.; SCHMARR, H. G.; CARLE, R.; STEINGASS, C. B. Fatty acids and triacylglycerols in the mesocarp and kernel oils of maturing Costa Rican *Acrocomia aculeata* fruits. **NFS journal**, v. 14, p. 6-13, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.nfs.2019.02.002>

LOPES, D. C.; NETO, A. J. S.; MENDES, A. A.; PEREIRA, D. T. V. Economic feasibility of biodiesel production from Macauba in Brazil. **Energy Economics**, v. 40, p. 819-824, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.eneco.2013.10.003>

MANJUNATHAN, P.; PRASANNA, V.; SHANBHAG, G. V. Exploring tailor-made Brønsted acid sites in mesopores of tin oxide catalyst for  $\beta$ -alkoxy alcohol and amino alcohol syntheses. **Scientific reports**, v. 11, n. 1, p. 1-12, 2021. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-95089-1>

MICIC, R. D.; TOMIĆ, M. D.; KISS, F. E.; NIKOLIĆ-DJORIĆ, E. B.; SIMIKIĆ, M. Đ. Optimization of hydrolysis in subcritical water as a pretreatment step for biodiesel production by esterification in supercritical methanol. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 103, p. 90-100, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2015.04.026>

MILLIREN, A. L.; WISSINGER, J. C.; GOTTUMUKALA, V.; SCHALL, C. A. Kinetics of soybean oil hydrolysis in subcritical water. **Fuel**, v. 108, p. 277-281, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.12.068>

MINAMI, E.; SAKA, S. Kinetics of hydrolysis and methyl esterification for biodiesel production in two-step supercritical methanol process. **Fuel**, v. 85, n. 17-18, p. 2479-2483, 2006. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2006.04.017>

MIZIK, T.; GYARMATI, G. Economic and Sustainability of Biodiesel Production — A Systematic Literature Review. **Clean Technologies**, v. 3, n. 1, p. 19-36, 2021. <https://doi.org/10.3390/cleantechnol3010002>

MOREIRA, J. B. D.; REZENDE, D. B.; PASA, V. M. D. Deoxygenation of macauba acid oil over Co-based catalyst supported on activated biochar from macauba endocarp: a potential and sustainable route for green diesel and biokerosene production. **Fuel**, v. 269, n. 117253, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.117253>

MORENO, E. L.; RAJAGOPAL, K. Desafios da acidez na catálise em estado sólido. **Química Nova**, v. 32, p. 538-542, 2009. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422009000200044>

MUANRUKSA, P.; WINTERBURN, J.; KAEWKANNETRA, P. Biojet Fuel Production from Waste of Palm Oil Mill Effluent through Enzymatic Hydrolysis and Decarboxylation. **Catalysts**, v. 11, n. 1, p. 78, 2021. <https://doi.org/10.3390/catal11010078>

NAVARRO-DIAZ, H. J.; GONZALEZ, S. L.; IRIGARAY, B.; VIEITEZ, I.; JACHMANIAN, I.; HENSE, H.; OLIVEIRA, J. V. Macauba oil as an alternative feedstock for biodiesel: characterization and ester conversion by the supercritical method. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 93, p. 130-137, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2013.11.008>

NG, K. S.; FAROOQ, D.; YANG, A. Global biorenewable development strategies for sustainable aviation fuel production. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 150, p. 111502, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.111502>

NG, K. S.; SADHUKHAN, J. Process integration and economic analysis of bio-oil platform for the production of methanol and combined heat and power. **Biomass and Bioenergy**, v. 35, n. 3, p. 1153-1169, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2010.12.003>

NO, Soo-Young. Application of hydrotreated vegetable oil from triglyceride based biomass to CI engines—A review. **Fuel**, v. 115, p. 88-96, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.07.001>

Patente Brasileira: BR10201800427.

PATIL, T. A.; BUTALA, D. N.; RAGHUNATHAN, T. S.; SHANKAR, H. S. Thermal Hydrolysis of Vegetable Oils and Fats - Reaction-Kinetics. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 27, p. 727-735, 1988a. <https://doi.org/10.1021/ie00077a001>

PATIL, T. A.; RAGHUNATHAN, T. S.; SHANKAR, H. S. Thermal hydrolysis of vegetable oils and fats. 2. Hydrolysis in continuous stirred tank reactor. **Industrial & engineering chemistry research**, v. 27, n. 5, p. 735-739, 1988b. <https://doi.org/10.1021/ie00077a002>

PEREIRA, C. M. B. **Extração e caracterização do óleo da amêndoa do fruto da amendoeira (*Terminalia catappa linn*) visando seu uso na produção do biodiesel**. 2016. 92 f. Dissertação (Mestrado Profissional de Energia da Biomassa) – Centro de Ciências Agrárias, Programa de Pós-Graduação em Energia da Biomassa, Universidade Federal de Alagoas, Rio Largo, 2016.

PHENOMENEX. **KORY'S GC TECH – TIPS**. Folheto Técnico Kory Kelly (Phenomenex), Torrance, CA, 2010.

PRONK, W.; KERKHOF, P. J. A. M.; VAN HELDEN, C.; RIET, K. V. T. The hydrolysis of triglycerides by immobilized lipase in a hydrophilic membrane reactor. **Biotechnology and bioengineering**, v. 32, n. 4, p. 512-518, 1988. <https://doi.org/10.1002/bit.260320414>

RADICH, T. The flight paths for biojet fuel. **Energy Information Administration: Working Paper Series**. Washington, DC, v. 20585, oct. 2015.

RIBEIRO, J. S.; CELANTE, D.; SIMOES, S. S.; BASSACO, M. M.; SILVA, C.; CASTILHOS, F. Efficiency of heterogeneous catalysts in interesterification reaction from macaw oil (*Acrocomia aculeata*) and methyl acetate. **Fuel**, v. 200, p. 499-505, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.04.003>



SATYARTHI, J. K.; SRINIVAS, D.; RATNASAMY, P. Hydrolysis of vegetable oils and fats to fatty acids over solid acid catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 391, n. 1-2, p. 427-435, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2010.03.047>

SHAHIDI, F. **Bailey's Industrial Oil and Fat Products, Industrial and Nonedible Products from Oils and Fats**. 1<sup>a</sup> Ed. New Jersey: John Wiley & Sons, 2005.

SHU, Q.; GAO, J.; NAWAZ, Z.; LIAO, Y.; WANG, D.; WANG, J. Synthesis of biodiesel from waste vegetable oil with large amounts of free fatty acids using a carbon-based solid acid catalyst. **Applied Energy**, v. 87, n. 8, p. 2589-2596, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2010.03.024>

SILVA, D. P.; SOLANO, J. R.; SOUSA, L. V.; SILVA, B. J.; QUINTELA, P. H.; SILVA, A. O. Modification of MCM-41 type structures by carbon deposition and acid washing for CO<sub>2</sub> adsorption. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 97, n. 2, p. 382-392, 2021. <https://doi.org/10.1007/s10971-020-05432-7>

SILVA, E. C.; MENDES, P. R.; BRITO, Y. C.; MENEGHETTI, M. R.; MENEGHETTI, S. M. Hydrolysis of triacylglycerides in the presence of tin (IV) catalysts. **Catalysis Communications**, v. 78, p. 7-10, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2016.01.032>

SILVA, L. N.; CARDOSO, C. C.; PASA, V. Production of cold-flow quality biodiesel from high-acidity on-edible oils — esterification and transesterification of Macauba (*Acrocomia aculeata*) oil using various alcohols. **BioEnergy Research**, v. 9, n. 3, p. 864-873, 2016. <https://doi.org/10.1007/s12155-016-9740-4>

SILVA, M. J.; RODRIGUES, A. A.; PINHEIRO, P. F. Solketal synthesis from glycerol and acetone in the presence of metal salts: a Lewis or Brønsted acid catalyzed reaction?. **Fuel**, v. 276, p. 118164, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.118164>

SILVA, M. J.; TEIXEIRA, M. G. An unexpected behavior of H<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub> heteropolyacid catalyst on the biphasic hydrolysis of vegetable oils. **RSC Advances**, v. 7, n. 14, p. 8192-8199, 2017. <https://doi.org/10.1039/C6RA27287H>

SOLTANI, S.; RASHID, U.; AL-RESAYES, S. I.; NEHDI, I. A. Recent progress in synthesis and surface functionalization of mesoporous acidic heterogeneous catalysts for esterification of free fatty acid feedstocks: A review. **Energy Conversion and Management**, v. 141, p. 183-205, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2016.07.042>

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**, v. 165, p. 360-366, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.10.068>

SOUZA, P. T.; SILVA, W. L.; MEIRELLES, A. J.; TUBINO, M. Monitoring the short-chain carboxylic acids produced during the storage of different fatty composition biodiesels and their binary blends using ion chromatography. **Fuel**, v. 289, p. 119943, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.119943>

SOUZA, S. P.; SEABRA, J. E. A.; NOGUEIRA, L. A. H. Feedstocks for biodiesel production: Brazilian and global perspectives. **Biofuels**, v. 9, n. 4, p. 455-478, 2017. <https://doi.org/10.1080/17597269.2017.1278931>

STARCK, L.; PIDOL, L.; JEULAND, N.; CHAPUS, T.; BOGERS, P.; BAULDREAY, J. Production of hydroprocessed esters and fatty acids (HEFA) – optimisation of process yield. **Oil & Gas Science and Technology**, v. 71, n. 1, p. 10, 2016. <https://doi.org/10.2516/ogst/2014007>

STRÖM, L.; CARLSSON, P. A.; SKOGLUNDH, M.; HÄRELIND, H. Hydrogen-assisted SCR of NO<sub>x</sub> over alumina-supported silver and indium catalysts using C<sub>2</sub>-hydrocarbons and oxygenates. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 181, p. 403-412, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.08.009>

UNITED STATES DEPARTMENT OF AGRICULTURE – USDA. Oilseeds: World Markets and Trade. Conflict on the Black Sea: A Review of Ukraine Sunflowerseed. **United States Department of Agriculture Foreign Agricultural Service**, Ithaca, NY, nov. 2022.

VÁSQUEZ, M. C.; SILVA, E. E.; CASTILLO, E. F. Hydrotreatment of vegetable oils: A review of the technologies and its developments for jet biofuel production. **Biomass and bioenergy**, v. 105, p. 197-206, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2017.07.008>

VELA-GARCÍA, N.; BOLONIO, D.; GARCÍA-MARTÍNEZ, M. J.; ORTEGA, M. F.; STREITWIESER, D. A.; CANOIRA, L. Biojet fuel production from oleaginous crop residues: thermoeconomic, life cycle and flight performance analysis. **Energy Conversion and Management**, v. 244, p. 114534, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2021.114534>

VISIOLI, L. J.; DE CASTILHOS, F.; DA SILVA, Camila. Use of heterogeneous acid catalyst combined with pressurized conditions for esters production from macauba pulp oil and methyl acetate. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 150, p. 65-74, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2019.03.023>

WANG, A. W. C.; THAPALIYA, N.; CAMPOS, A.; STIKELEATHER, L. F.; ROBERTS, W. Hydrocarbon fuels from vegetable oils via hydrolysis and thermo-catalytic decarboxylation. **Fuel**, v. 95, p. 622–629, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2011.12.041>

WANG, S. Z.; ISHIHARA, T. Improvement of the performance of fuel cells anodes with Sm<sup>3+</sup> doped CeO<sub>2</sub>. **Acta Physico-Chimica Sinica**, v. 19, n. 9, p. 844-848, 2003.

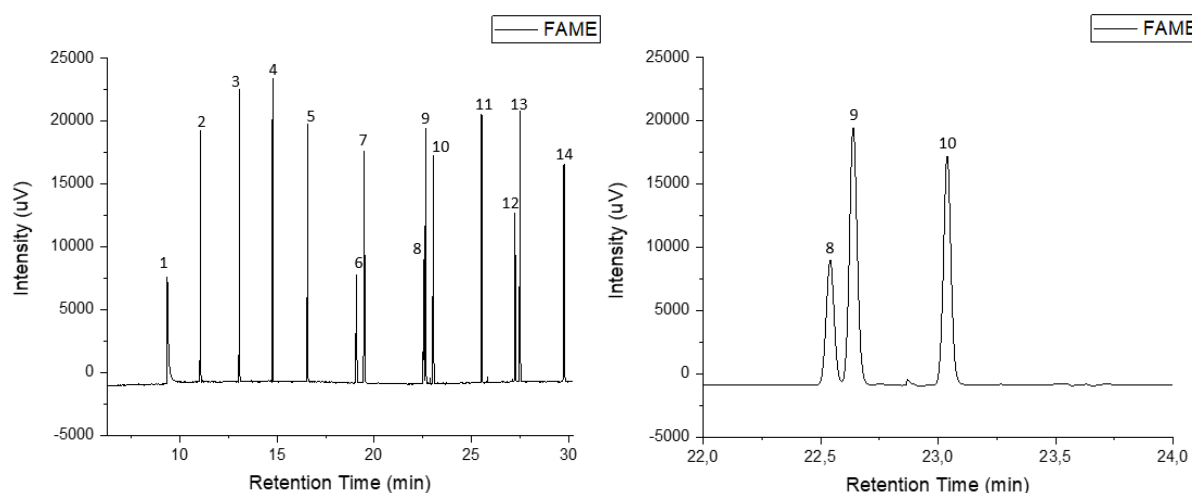
YESILYURT, M. K.; ARSLAN, M.; ERYILMAZ, T. Application of response surface methodology for the optimization of biodiesel production from yellow mustard (*Sinapis alba* L.) seed oil. **International journal of green energy**, v. 16, n. 1, p. 60-71, 2019. <https://doi.org/10.1080/15435075.2018.1532431>

ZABETI, M.; DAUD, W. M. A. W.; AROUA, M. K. Activity of solid catalysts for biodiesel production: a review. **Fuel processing technology**, v. 90, n. 6, p. 770-777, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2009.03.010>

## ANEXO I – PADRÃO FAME Mix (C8-C24)

Na Figura 15 são apresentados os cromatogramas que demonstram de maneira visual que a metodologia utilizada promove a separação eficiente entre os ésteres (C18) na cromatografia gasosa (GC).

Figura 15 — Cromatogramas correspondentes ao padrão FAME Mix (C8-C24).



Fonte: Autor, 2023.

Os Ácidos Graxos precursores dos Ésteres Metílicos presentes no padrão FAME Mix (C8-C24) (Sigma-Aldrich), são apresentados na Tabela 11.

Tabela 11 — Ácidos Graxos correspondentes ao padrão de FAME Mix (C8-C24).

Precursores dos Ésteres Metílicos			
1)	Ácido Caprílico (C8:0)	8)	Ácido Oleico (C18:1)
2)	Ácido Cáprico (C10:0)	9)	Ácido Linoleico (C18:2)
3)	Ácido Láurico (C12:0)	10)	Ácido Linolênico (C18:3)
4)	Ácido Mirístico (C14:0)	11)	Ácido Araquidônico (C20:0)
5)	Ácido Palmítico (C16:0)	12)	Ácido Beénico (C22:0)
6)	Ácido Palmitoleico (C16:1)	13)	Ácido Erúico (C22:1 $\omega$ -13)
7)	Ácido Esteárico (C18:0)	14)	Ácido Lignocérico (C24:0)

Fonte: Autor, 2023.

## ANEXO II – PROPOSTA DE TRABALHO FUTURO

### SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADORES Sn/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> VISANDO A OBTENÇÃO DE CATALISADORES BIMETÁLICOS PARA AS REAÇÕES DE HIDRÓLISE-HIDROGENAÇÃO *in situ*

#### 1 OBJETIVO

Obter e caracterizar os catalisadores com diferentes teores de estanho (Sn) suportados em  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, xSn/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (x = 5, 10 e 15% m/m) visando definir a melhor proporção deste metal para a obtenção de catalisadores bimetálicos (Rh, Ru, Ni, Pt, Pd, Ir, Co, Fe), com potencial para aplicação nas etapas de hidrólise-hidrogenação em um único passo.

#### 2 METODOLOGIA

Os experimentos foram realizados no Laboratório de Processos Catalíticos e Termoquímicos (LPCATT), no Laboratório Multiusuário localizado na sala 105, Bloco 1Z-A da FEQUI/UFU, e no Laboratório de Química de Materiais (Bloco 1Q - Campus Santa Mônica).

##### 2.1 Síntese dos catalisadores contendo estanho (Sn)

Obteve-se a  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (G-250 – BASF), utilizada como suporte, por calcinação a uma taxa de 2 °C·min<sup>-1</sup> até 500 °C sob fluxo de ar. Os catalisadores de estanho (Sn) suportados em  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foram sintetizados pelo método de impregnação via úmida em rotaevaporador da marca IKA, modelo RV 05-ST, de modo a se obter teores de Sn em torno de 5, 10 e 15% (5Sn/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 10Sn/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e 15Sn/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, respectivamente).

A solução aquosa contendo o cloreto de estanho diidratado (SnCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O – Sigma-Aldrich) foi colocada em contato com o suporte no balão do evaporador rotativo e homogeneizada. Em seguida, promoveu-se o aquecimento até 70 °C e, após 6 h de impregnação, a fase volátil foi removida por vácuo. Posteriormente, realizou-se a secagem a 105 °C em estufa, por 24 h. As amostras foram então calcinadas a 500 °C sob fluxo de ar, a uma taxa de aquecimento de 2 °C·min<sup>-1</sup>.

## 2.2 Caracterização dos catalisadores Sn/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Após a síntese, os catalisadores foram analisados por Fisissorção de N<sub>2</sub>, Fluorescência de Raios-X (FRX), Difração de Raios-X (DRX) e Dessorção de amônia (NH<sub>3</sub>) à Temperatura Programada (DTP-NH<sub>3</sub>). Estas técnicas foram descritas na Seção 3 (METODOLOGIA). A quantificação de sítios ácidos totais foi realizada por meio da técnica de Dessorção de amônia (NH<sub>3</sub>) à Temperatura Programada (DTP-NH<sub>3</sub>).

As propriedades texturais dos catalisadores (área superficial, diâmetro e volume de poros) foram determinadas por Fisissorção de N<sub>2</sub>, utilizando um equipamento ASAP 2020. Obteve-se as isotermas de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub>, em diferentes pressões parciais.

Realizou-se a técnica de Fluorescência de Raios-X (FRX) para análise da composição química das amostras, que foram prensadas em forma de pastilhas para a execução deste procedimento. Foi utilizado um espectrômetro da marca Bruker, modelo S8 Tiger. As análises de DRX para a identificação de fases cristalinas presentes nos catalisadores foram realizadas em um equipamento da marca Shimadzu, modelo XRD-600.

## 3 RESULTADOS

### 3.1 Caracterização dos catalisadores

As propriedades texturais das amostras xSn/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (x = 5, 10 e 15, %m/m), estão apresentadas na Tabela 12. Os teores de estanho (Sn) nos catalisadores foram muito próximos do valor nominal (5, 10 e 15% em peso). Eventuais erros experimentais, no procedimento de síntese ou durante as análises, podem explicar as diferenças (5,28; 10,55 e 15,45 % em peso).

Tabela 12 — Propriedades texturais dos catalisadores calcinados.

Amostra	S <sub>BET</sub> <sup>a</sup> (m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	V <sup>a</sup> <sub>poro</sub> (cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> )	D <sup>a</sup> <sub>poro</sub> (nm)	% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>b</sup> (m/m)	%SnO <sub>2</sub> <sup>b</sup> (m/m)	%Sn <sup>b</sup> (m/m)
$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	285,20	0,75	6,78	100,00	-	-
5Sn/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	294,64	0,71	7,13	92,40	6,71	5,28
10Sn/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	224,08	0,57	7,53	85,42	13,39	10,55
15Sn/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	208,30	0,51	7,79	79,57	19,61	15,45

Fonte: Autor, 2023.

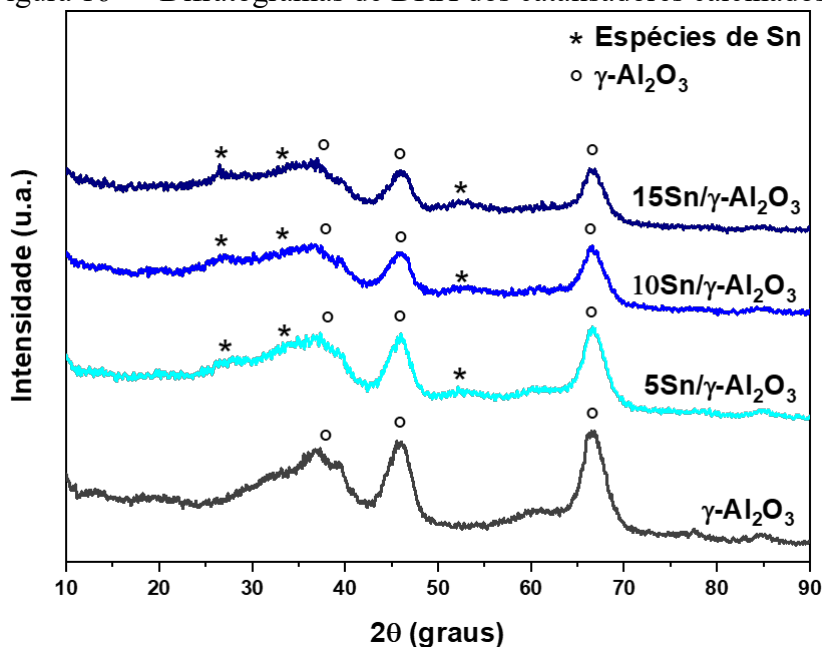
Legenda: <sup>a</sup>Obtidos por fisissorção de N<sub>2</sub>. <sup>b</sup>Obtidos por FRX.

Observou-se uma redução no volume de poros conforme maior teor de Sn no suporte. A adição do metal leva a um entupimento dos poros menores, promovendo maior homogeneidade na formação dos mesoporos. Possivelmente, isso representa uma das causas da redução da área específica nas amostras com 10 e 15% de Sn ( $S_{\text{BET}}$ : 224,08 e 208,30  $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ , respectivamente), em comparação com a  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  pura ( $S_{\text{BET}} = 294,64 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ), que pode estar associada com a interação entre o Sn e a alumina.

Entretanto, a amostra 5Sn/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  apresentou maior área superficial ( $S_{\text{BET}} = 294,64 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ), em comparação com o suporte puro indicando que o metal promove uma diminuição no grau de ordenação da matriz do suporte, verificada com o aumento no diâmetro dos poros.

Os difratogramas obtidos para as amostras xSn/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (x = 5, 10 e 15, %m/m) são mostrados na Figura 16.

Figura 16 — Difratogramas de DRX dos catalisadores calcinados.



Fonte: Autor, 2023.

Observa-se que os picos correspondentes à  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , situados nas posições  $2\theta = 37,7^\circ$ ;  $45,9^\circ$  e  $66,8^\circ$  (ICSD n° 066558), ainda foram visualizados nos catalisadores metálicos, porém tiveram a intensidade reduzida conforme maior teor de Sn presente na composição. Isso indica que o metal está bem disperso no suporte, não havendo aglomerados de cristais de óxido de estanho ( $\text{SnO}_2$ ). As bandas correspondentes às espécies de Sn estão localizadas nas posições  $2\theta = 26,4^\circ$ ;  $33,7^\circ$  e  $51,7^\circ$ , planos (1 1 0), (1 0 1) e (2 1 1), respectivamente (ICSD n° 039178). O baixo teor de Sn, em relação à alumina, pode ter dificultado sua detecção.

Os dados quantitativos da análise de dessorção de  $\text{NH}_3$  à temperatura programada são apresentados na Tabela 13.

Tabela 13 — Dados quantitativos da DTP- $\text{NH}_3$  dos catalisadores calcinados.

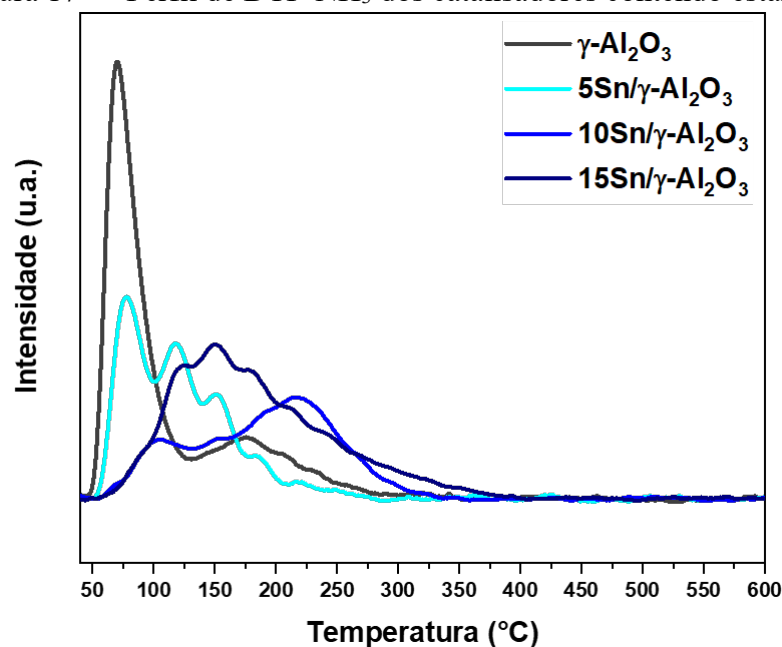
Amostra	Faixa de Temperatura (°C)	Dessorção de $\text{NH}_3^a$ ( $\mu\text{mol NH}_3 \cdot \text{g}^{-1}$ )	$C_{\text{SAT}}/S_{\text{BET}}$ ( $\mu\text{mol NH}_3 \cdot \text{m}^{-2}$ )
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	50-275	249,26	0,87
5Sn/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	50-275	204,46	0,69
10Sn/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	50-350	176,05	1,16
15Sn/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	50-375	259,35	1,25

Fonte: Autor, 2023.

Legenda: <sup>a</sup>Obtida pelo somatório das áreas.

Na Figura 17 são apresentados os perfis de DTP- $\text{NH}_3$  da  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  e dos catalisadores contendo Sn.

Figura 17 — Perfil de DTP- $\text{NH}_3$  dos catalisadores contendo estanho.



Fonte: Autor, 2023.

Com excesso da amostra 5Sn/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  ( $D_{\text{SAT}} = 0,69 \mu\text{mol NH}_3 \cdot \text{m}^{-2}$ ), que apresentou maior área superficial que o suporte puro, a adição de Sn levou a uma maior densidade de sítios ácidos na superfície das amostras (10Sn/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ :  $D_{\text{SAT}} = 1,16 \mu\text{mol NH}_3 \cdot \text{m}^{-2}$  e 15Sn/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ :  $D_{\text{SAT}} = 1,25 \mu\text{mol NH}_3 \cdot \text{m}^{-2}$ ), em comparação com a  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  ( $D_{\text{SAT}} =$

0,87  $\mu\text{mol NH}_3 \cdot \text{m}^{-2}$ ). Verificou-se que, quanto maior o teor de metal, maior é o acréscimo na faixa de temperatura de dessorção de  $\text{NH}_3$  ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ : 50-275 °C; 5Sn/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ : 50-275 °C; 10Sn/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ : 50-350 °C e 15Sn/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ : 50-375 °C). Na faixa de temperatura entre 250 e 500 °C, encontram-se os sítios ácidos de força média. Característica dos sítios ácidos de Brønsted.

A geração de sítios ácidos de Brønsted e Lewis na superfície sólida é uma demanda principal para aplicações catalíticas. Os materiais mesoporosos são amplamente empregados como catalisadores e suportes devido à sua natureza diferente de sítios ácidos. No entanto, o procedimento adotado para gerar funcionalidades ácidas nesses materiais envolve etapas dispendiosas. No óxido de estanho, os sítios de Brønsted são usualmente representados por grupos hidroxila (Sn-OH) e os sítios de Lewis são centros metálicos insaturados coordenativamente, ou seja, átomos metálicos (cátions) com deficiência eletrônica.

#### 4 CONCLUSÕES

Os catalisadores  $x\text{Sn}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  ( $x = 5, 10$  e  $15$ , %m/m) foram sintetizados e caracterizados, demonstrando o estudo do efeito da adição do estanho nas propriedades físico-químicas da  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , como alteração na área superficial específica, diâmetro e volume de poros, e na acidez total das amostras (Lewis e Brønsted).

Devido a estas propriedades, as amostras sintetizadas possuem potencial para emprego na hidrólise do óleo de macaúba, visando a integração das etapas de hidrólise-hidrogenação através da associação com metais desidrogenantes, convertendo TAG, DAG e MAG, em ácido oleico, ácido esteárico e outros produtos, como ésteres de cadeia curta, hidrocarbonetos e ácidos graxos de cadeia curta, sendo estas mais compatíveis, em relação ao número de carbonos, com as moléculas na faixa do querosene verde de aviação (C10-C16).

Para tanto, propõe-se o desenvolvimento de um estudo da viabilidade econômica da utilização do óleo de macaúba na produção de biocombustíveis, bem como outros produtos de alto valor agregado. Além de uma aplicação da modelagem molecular computacional para o estudo do mecanismo da reação avaliada nesta dissertação, permitindo definir se a reação ocorre na superfície ou na fase líquida. A fim de otimizar a etapa inicial da rota hidrólise-reforma-hidrogenação-desoxigenação.