



Avaliação da viabilidade de resíduo sólido, Redmud, como catalisadores na reação de transesterificação do óleo de tucumã (*Astrocaryum aculeatum*)

João Vitor Dória Siqueira¹, Helvia Nancy Fuzer Lira², Gisely Luzia Stroher³

¹Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), Apucarana, Brasil
(siqueira.2018@alunos.utfpr.edu.br);

²Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), Apucarana, Brasil;

³Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), Apucarana, Brasil.

Resumo: A busca por fontes de energia renováveis tem sido um tópico importante em convenções mundiais sobre a preservação do meio ambiente. A Conferência das Partes (COP), que atualmente terá a sua 30ª sessão, por exemplo, discute temas como o aquecimento global, a redução de gases de efeito estufa (GEE) e a queima de combustíveis fósseis e propõe metas de redução de poluentes e ações que mitiguem impactos ambientais. Nesse contexto, o biodiesel ganha importância, especialmente no Brasil, onde o transporte de materiais e alimentos é feito principalmente por caminhões e navios e utilizam como combustível, a blenda diesel x biodiesel. No que diz respeito à produção de biodiesel, neste trabalho priorizamos sua obtenção por meio da reação de transesterificação aplicando a catálise heterogênea. Para esse fim, estudamos a viabilidade de aproveitamento de um resíduo sólido como catalisadores, sendo denominado de lama vermelha (Redmud), gerado no processo de beneficiamento da bauxita para a obtenção da alumina. Além disso, foi utilizado o óxido de alumínio (Al_2O_3) como catalizador padrão a fim de comparação. A biomassa escolhida para os testes foi o óleo de tucumã, extraído da polpa do fruto originado de uma palmeira, chamada popularmente de tucumazero, abundante na região norte do país. À análise elementar dos catalisadores foi realizada por fluorescência de raios X (FRX), e à análise do óleo base e dos produtos das reações foi realizada por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG-EM). Os testes mostraram que a lama vermelha apresentou atividade para a produção de biodiesel por transesterificação via catálise heterogênea, no entanto, em comparativo, a produção por via da utilização do óxido de alumínio produz um rendimento maior, por meio da metodologia empregada, sendo necessário mais testes para alcançar melhores resultados.

Palavras-chave: Transesterificação, óleo de tucumã, catálise heterogênea, Redmud.

INTRODUÇÃO

Rudolf Diesel, inventor do motor a diesel, introduziu a ideia de utilizar óleos vegetais in natura em motores de combustão. No entanto, o uso direto desses óleos pode acarretar problemas, como combustão incompleta, formação de depósitos de carbono, obstrução de filtros e a geração de acroleína, uma substância tóxica. Embora os óleos vegetais sejam energeticamente favoráveis para essa finalidade, sua aplicação direta apresenta vários inconvenientes que podem ser mitigados por meio da mistura com óleo diesel, resultando na blenda diesel-biodiesel, ou pelo uso de certos aditivos (Garcia, 2006).

Atualmente, os processos de produção de biodiesel são conhecidos como transesterificação e esterificação, sendo o método escolhido definido pela natureza da matéria-prima utilizada (Lira, 2018). A transesterificação de óleos vegetais transforma triacilglicerídeos em ésteres (biodiesel) e envolve reações entre álcoois de cadeia curta e óleos ou gorduras, na presença de catalisadores homogêneos ou heterogêneos. A Resolução da Diretoria Colegiada

(RDC) nº 481, de 15 de março de 2021, da ANVISA, define óleos vegetais como produtos formados por glicerídeos, ácidos graxos e outros lipídios que permanecem líquidos à temperatura ambiente (25 °C). Neste estudo, utilizamos o óleo extraído do fruto do tucumã, que pode ser classificado em dois tipos: o óleo da polpa, comestível e de coloração amarela/alaranjada, e o óleo da amêndoa, composto por ésteres de cadeias saturadas (Portela, 2024). Conforme descrito por Garcia (2006), a catálise básica homogênea na transesterificação para a produção de biodiesel resulta em altos rendimentos, tornando-se um método amplamente utilizado na indústria. Essa abordagem é preferida devido à facilidade de manipulação, ao domínio do processo e à menor corrosividade. No entanto, a saponificação pode ocorrer quando o óleo não apresenta um alto grau de pureza, consumindo o catalisador e reduzindo o rendimento da produção de biodiesel, o que é indesejável.

A catálise heterogênea, por sua vez, ocorre quando o catalisador e os reagentes estão em fases distintas, permitindo que a reação aconteça na superfície de



contato entre eles. A produção de biodiesel por catálise heterogênea, conforme Cardoso et al. (2020), oferece vantagens em relação à catálise homogênea. Essa metodologia facilita a purificação dos ésteres, permite a reciclagem do catalisador sólido, reduz a geração de efluentes e simplifica a recuperação da glicerina.

Segundo Costa (2011), os óxidos metálicos possuem cátions que atuam como ácidos de Lewis, aceitando elétrons, enquanto o oxigênio funciona como uma base de Lewis, doando elétrons. Um exemplo é o óxido de alumínio (Al_2O_3), que se destaca como um excelente catalisador heterogêneo em reações químicas. De acordo com Silva et al. (2007), a lama vermelha de mineração (Redmud) é um resíduo insolúvel gerado durante a clarificação do processo Bayer na produção de alumina a partir da bauxita. Sua composição química varia conforme a bauxita e a técnica utilizada, contendo compostos como ferro, titânio, sílica e alumínio residual.

Portanto, o objetivo desta pesquisa é agregar valor e analisar a viabilidade da aplicação do resíduo sólido, na forma bruta, como catalisadores heterogêneos na transesterificação do óleo de tucumã para a obtenção de biodiesel.

MATERIAL E MÉTODOS

Para obter uma composição comparativa dos resultados obtidos com o uso da Redmud, realizamos duas reações modelo: uma por catálise homogênea, utilizando o método descrito por Lira (2018), e outra por catálise heterogênea, empregando o óxido de alumínio (Al_2O_3) como catalisador, sob as mesmas condições reacionais aplicadas ao resíduo.

Reação de Transesterificação

Foram realizadas três reações de transesterificação, utilizando uma proporção de 0,5% em massa de catalisador em relação à massa do óleo de tucumã. A primeira reação foi conduzida com hidróxido de potássio (KOH) alcoólico, caracterizando a catálise homogênea. A segunda utilizou o óxido de alumínio para a catálise heterogênea, e a terceira foi realizada com a Redmud, também em um sistema heterogêneo, mantendo as mesmas condições reacionais para todas as três. A proporção molar de metanol utilizada foi de 3:1, e as reações foram conduzidas em uma chapa de aquecimento com agitador magnético, em sistema fechado com condensador acoplado, a uma temperatura variando entre 80 e 90 °C, durante três horas.

Análise Elementar

A análise dos catalisadores foi realizada utilizando um equipamento de fluorescência de raios X (FRX) da

Malvern Panalytical, equipado com um tubo de raios X com ânodo de prata, janela fina e operando a 50 kV. A identificação foi realizada por meio do software Epsilon 1.

Caracterização

A análise por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG-MS) foi realizada em um equipamento Shimadzu modelo MS-5977A, utilizando uma coluna capilar de sílica fundida RTX-5ms (30 m x 0,25 mm x 0,25 μm). Os dados foram processados com o software Postrun, baseado na interpretação dos cromatogramas e na identificação dos compostos, conforme a biblioteca de espectros de massa do Instituto Nacional de Padrões e Tecnologia (NIST).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A análise da composição dos catalisadores heterogêneos, realizada por fluorescência de raios X (FRX) e detalhada na Tabela 1, apresenta os dados em proporção mássica e na forma de óxidos. O óxido de alumínio (Al_2O_3) demonstrou uma pureza de 97,5%, o que era esperado, uma vez que o material foi adquirido em sua forma purificada.

Por outro lado, a Redmud apresentou uma composição distinta, com 56% de óxido de ferro, além de conter 16,6% de óxido de alumínio e 19,2% de óxido de silício. A presença desses óxidos metálicos no resíduo sugere um potencial significativo para a reação de transesterificação, indicando que bons rendimentos podem ser alcançados.

De acordo com Pousa (2011), a utilização de óxidos metálicos em reações de transesterificação pode resultar em rendimentos superiores a 90%. Isso reforça a viabilidade da Redmud como catalisador, destacando seu potencial para otimizar o processo de produção de biodiesel.

Tabela 1. Composição dos catalisadores heterogêneos por FRX.

Alumina		Redmud	
Composto	Unid (%)	Composto	Unid (%)
Al_2O_3	97,536	Fe_2O_3	56,078
P_2O_5	1,273	Al_2O_3	19,670
CaO	0,596	SiO_2	16,193
SiO_2	0,209	TiO_2	5,358
ZnO	0,107	CaO	1,122
Fe_2O_3	0,146	ZrO_2	0,297

Caracterização do óleo de tucumã e dos produtos das reações

Biodiesel de Tucumã via catálise homogênea

Após a caracterização dos resíduos, realizamos a análise da reação de transesterificação por meio da catálise homogênea, com o intuito de estabelecer um padrão de composição para o óleo da polpa de tucumã, utilizando uma metodologia já aplicada em escala industrial (Suarez, 2009).

Na Figura 1, apresenta-se o cromatograma que ilustra a composição dos metis ésteres, onde os picos são identificados pelo formato X:Y. Neste modelo, X representa o número de carbonos na cadeia, enquanto Y indica o número de insaturações. Essa nomenclatura é aplicada de forma consistente a todos os cromatogramas exibidos.

Observa-se que o biodiesel derivado do tucumã é predominantemente constituído por cadeias saturadas e insaturadas variando entre 16 e 18 carbonos. O pico mais intenso no cromatograma corresponde ao metil éster de ácido 9,12-octadecadienóico ($C_{19}H_{34}O_2$), que está referenciado na Tabela 2. Este composto, identificado como 18:2, destaca-se como o principal componente do biodiesel, evidenciando a relevância do óleo de tucumã como uma fonte promissora para a produção de biodiesel.

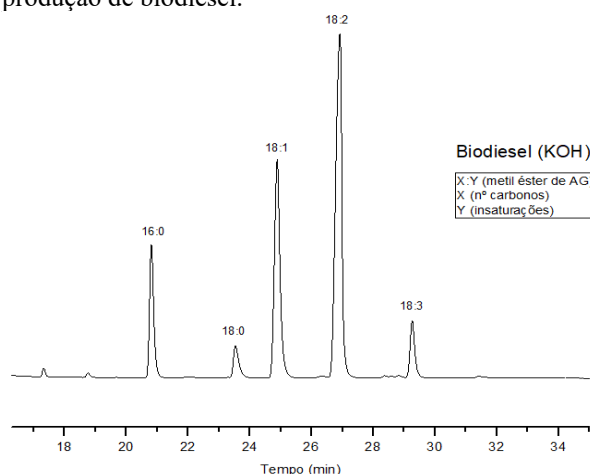


Figura 1: Cromatograma do biodiesel de tucumã via catálise homogênea.

Tabela 2. Composição CGMS - biodiesel de tucumã catálise homogênea

Ponto	Tempo de ret.	FM	Nomenclatura	MM	% área
1	20.816	$C_{17}H_{34}O_2$	metil éster de ácido hexadecanóico	270	12,58
2	23.535	$C_{19}H_{38}O_2$	Metil éster de ácido octadecanóico	298	3,91
3	24.893	$C_{19}H_{36}O_2$	Metil éster de ácido 9-octadecanóico	296	27,63
4	26.921	$C_{19}H_{34}O_2$	metil éster de ácido 9,12-octadecadienóico	294	47,76
5	29.270	$C_{19}H_{32}O_2$	metil éster de ácido 9,12,15-octadecatrienóico	292	6,18

A Figura 2 apresenta os cromatogramas do biodiesel produzido por meio da transesterificação utilizando catálise heterogênea, com os cromatogramas identificados pelo nome do catalisador empregado.

Ao comparar os resultados das reações, observamos a presença de picos semelhantes aos identificados na

catálise homogênea, destacando-se, em ambos os casos, o pico de maior intensidade correspondente ao metil éster 18:2 ($C_{19}H_{34}O_2$). Este pico foi observado tanto nas reações que utilizaram o catalisador padrão (Al_2O_3) quanto nas que empregaram a Redmud.

A análise dos cromatogramas indica que a Redmud, embora menos intensa em alguns aspectos, apresenta um perfil de composição compatível com o do Al_2O_3 . Isso sugere que a Redmud pode ser uma alternativa viável para a produção de biodiesel, confirmando seu potencial como catalisador eficaz nesta aplicação.

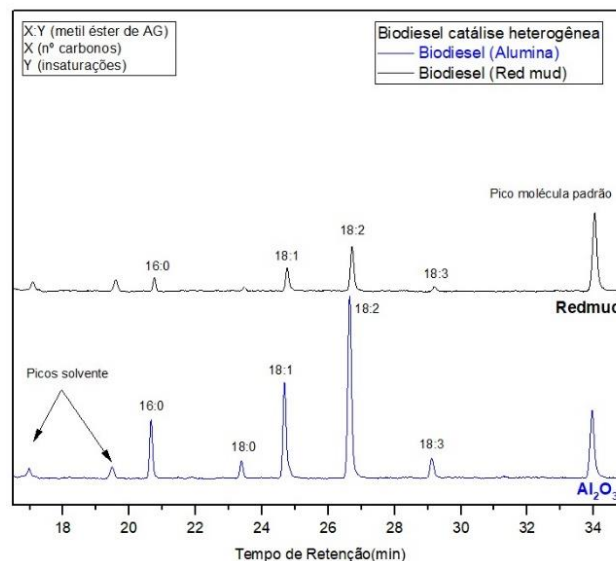


Figura 2: Cromatograma das reações via catálise heterogênea.

CONCLUSÃO

Os resultados obtidos demonstraram que a utilização da Redmud in natura para a produção de biodiesel por meio da transesterificação heterogênea do óleo de tucumã é uma alternativa viável. Quando comparados sob as mesmas condições reacionais, os resultados mostraram que a Redmud gerou compostos equivalentes aos produzidos com catalisadores padrão, tanto na via homogênea quanto na heterogênea.

No entanto, os estudos realizados foram de natureza qualitativa. A análise da intensidade dos picos na reação com Redmud revelou que estes são menos intensos do que os observados nas reações com os catalisadores padrão. Assim, para avançar nesta pesquisa, propõe-se o tratamento térmico da Redmud, visando eliminar compostos indesejados e reduzir interferentes. Isso permitirá a realização de novos estudos nas mesmas condições aplicadas neste trabalho, possibilitando a verificação de melhorias no rendimento.

Ademais, como perspectiva futura, recomenda-se a condução de estudos quantitativos que explorem a alteração das condições reacionais, com o objetivo de alcançar rendimentos comparáveis aos dos



catalisadores padrão. Essa abordagem poderá contribuir significativamente para a otimização do processo de produção de biodiesel por meio desse resíduo.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a NAPI-HCR (Fundação Araucária), a Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR) campus Apucarana e ao Laboratório Multiusuário de Apoio à Pesquisa (LAMAP) campus Apucarana pelo apoio.

REFERÊNCIAS

ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Regulamento técnico para óleos vegetais, gorduras vegetais e creme vegetal- **RDC nº 481**, de 15 de mar. de 2021.

CARDOSO, T. S. *et al.* Uma revisão da utilização de catalisadores heterogêneos para a produção de biodiesel. **Brazilian Applied Science Review**, Curitiba, v.4, n.1, p. 240-276, jan/fev. 2020.

COSTA, P. P. K. G. Catalisadores químicos utilizados na síntese de biodiesel. In Documentos / Embrapa Agroenergia, ISSN 2177-4439. 1 ed. Brasília, DF: **Embrapa Agroenergia**, 2011. Cap. 07, p. 26.

GARCIA, C. M. **Transesterificação de óleos vegetais**. Dissertação (Mestrado em Química na Área de Química Inorgânica) – Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2006.

LIRA, H. N. F. **Aproveitamento De Resíduo Proveniente Da Indústria De Produção De Latas De Alumínio Para Obtenção De Combustível E Graxa Lubrificante**. Tese (Doutorado em Tecnologias Química e Biológica) - Universidade de Brasília (UnB), Brasília, 2018.

SUAREZ, P. A. Z. SANTOS, A. L. F. RODRIGUES, J. P. ALVES, M. B. Biocombustíveis a partir de óleos e gorduras: desafios tecnológicos para viabilizá-los. **Química Nova**, v. 32, n. 3, 768-775, 2009.

PORTELA, M. R. N. LIRA, H. N. F. JÚNIOR, S. D. QUEIROZ, S. R. B. STROHER, G. L. NETO, F. M. H. A. Ésteres metílicos obtidos pelo aproveitamento do óleo da amêndoa do tucumã. *Astrocaryum aculeatum*). **Revista Delos**, 2024. 17(60), e2332. <https://doi.org/10.55905/rdelosv17.n60-105>.

POUSA, G. A. MELLO. V. M. PEREIRA. M.C.S. DIAS. M. I. SUAREZ. P.A.Z. **Metal oxides as heterogeneous catalysts for esterification of fatty acids obtained from soybean oil** - Fuel Processing Technology 92, 2011. p.53–57.

SILVA FILHO, E. B. ALVES, M. C. M. DA MOTTA, M. Lama vermelha da indústria de beneficiamento de alumina: produção, características, disposição e aplicações alternativas. **Revista Matéria**, Recife, v.9, n.2, p. 322 – 338, 2007.