UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE
ESCOLA DE QUÍMICA E ALIMENTOS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA TECNOLÓGICA E AMBIENTAL

DESENVOLVIMENTO DE UM NOVO PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE BIODIESEL ETÍLICO DE MAMONA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Paula Lemões Haertel

Rio Grande, 2009

DESENVOLVIMENTO DE UM NOVO PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE BIODIESEL ETÍLICO DE MAMONA

por

Paula Lemões Haertel

Dissertação apresentada ao curso de Pós-Graduação em Química Tecnológica e Ambiental, Linha de Pesquisa em Química Orgânica Tecnológica, da Universidade Federal do Rio Grande (FURG), como requisito parcial para a obtenção do grau de **Mestre em Química Tecnológica e Ambiental**.

Orientador: Dr. Marcelo Gonçalves Montes D'Oca

Rio Grande
2009

Universidade Federal do Rio Grande – FURG
Escola de Química e Alimentos
Programa de Pós-Graduação em Química Tecnológica e Ambiental

A Comissão Examinadora, abaixo assinada,
aprova a Dissertação de Mestrado

DESENVOLVIMENTO DE UM NOVO PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE BIODIESEL ETÍLICO DE MAMONA

elaborada por
Paula Lemões Haertel

como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Química Tecnológica e Ambiental

Comissão Examinadora

_____

Professor Dr. Marcelo G. Montes D'Oca (Presidente/ Orientador) FURG

_____

Professor Dr. Eder João Lenardão (Membro) UFPel

_____

Professora Dra. Rosilene Maria Clementin (Membro) FURG

_____

Professor Dr. Joaquín Ariel Morón-Villarreyes (Membro) FURG

Aos meus irmãos, Ieda e Felipe,
ao meu cunhado José Luis, a minha afilhada Lívia,
pela paciência, compreensão e estímulo constante.

AGRADECIMENTOS

Agradeço, em primeiro lugar, ao Professor Marcelo Gonçalves Montes D'Oca, pela oportunidade, estímulo, confiança e disponibilidade para me orientar no decorrer deste trabalho;

Aos Professores Rosilene, Joaquín e Paulo pela ajuda nos momentos de dificuldade e pelo constante incentivo;

À Márcia pelas análises;

À minha querida família, meu porto seguro nas horas difíceis;

À Carolina Lopes e Caroline Da Ros pela amizade, companheirismo, apoio, e bons momentos passados durantes esses anos;

Aos colegas e amigos do PPGQTA pelos bons momentos compartilhados, em especial Carolina Viegas, Juliana, Danielle, Dolores, Adriane e Jacqueline;

Aos professores do Programa de Pós Graduação em Química Tecnológica e Ambiental, que de alguma forma contribuíram para a minha formação;

Aos meus colegas de laboratório pela amizade e ajuda em especial a Geordana, Gabriela, Allan, Felipe e Franciéli pelo apoio nas atividades desenvolvidas no laboratório;

À Universidade Federal do Rio Grande, pela oportunidade, permitindo o meu aperfeiçoamento profissional;

Às agências financiadoras CNPq e MCT/FINEP, à Prefeitura Municipal do Rio Grande pelo financiamento do projeto e a CAPES pela bolsa de mestrado;

A todos que de alguma maneira contribuíram para realização deste estudo.

RESUMO

Título: **Desenvolvimento de um novo processo para a produção de Biodiesel Etílico de Mamona**

Autor: Paula Lemões Haertel

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Gonçalves Montes D'Oca

No presente trabalho estudou-se a produção de ésteres etílicos de ácido graxo de *Ricinus communis* L. através da tranesterificação alcalina do óleo de mamona com etanol. Esta metodologia foi adotada para determinar as melhores condições para a produção de biodiesel a partir de óleo de mamona usando o mínimo de operações unitárias com benefícios do ponto de vista econômico e de produção de efluentes.

Para a obtenção dos ésteres etílicos através do processo de transesterificação (etapa 1) utilizou-se como catalisador 1% de NaOH com etanol em uma razão molar de 6:1 seguido da adição de ácido sulfúrico. Após, a reação de esterificação (etapa 2) dos ácidos graxos contidos no biodiesel foi realizada visando reduzir o índice de acidez da amostra, ficando em torno de 2 mg de KOH/g. A quebra *in situ* dos sabões (provenientes da reação paralela de saponificação do triglicerídeo) pela adição de ácido sulfúrico ao meio reacional foi bem sucedida melhorando a separação dos FAEEs do glicerol. O processo em duas etapas transesterificação/esterificação apresentou boa conversão para os ésteres etílicos, diminuindo o índice de acidez e atingindo as especificações para glicerina total e livre.

O biodiesel proveniente do óleo de mamona foi composto de 90,6% ácido ricinoléico (C18:1, OH), 3,2% ácido oléico (C18:1), 4,5% ácido linoléico (C18:2), 0,7% ácido esteárico (C18:0), 1,0% ácido palmítico (C16:0), triacilgliceróis (TGs, 0%), diacilgliceróis (DGs, 0,37%) monoacilgliceróis (MGs, 0,46%) e glicerol livre (0,25%) após o processo em duas etapas transesterificação/esterificação.

O processo em duas etapas foi muito importante para determinar a integralidade da reação no rendimento do produto. Os resultados demonstram que o procedimento desenvolvido para a produção de FAEEs em escala de laboratório pode ser escalonado para uma planta piloto.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA TECNOLÓGICA E AMBIENTAL

Dissertação de Mestrado em Química Tecnológica e Ambiental, Rio Grande, Março de 2009

ABSTRACT

Title: Development of a new process to produce of fatty acids ethyl esters (biodiesel) from castor oil

Author: Paula Lemões Haertel

Advisor: Prof. Dr. Marcelo Gonçalves Montes D'Oca

The present work seeks study the production of fatty acids ethyl esters from *Ricinus communis* L. by alkaline transesterification of castor oil with ethanol. This methodology will be used to determine the optimum conditions for biodiesel production from castor oil using the minimal number of unit operations with the consequent benefit from economical point of view and effluent production.

To prepare ethyl esters by transesterification (step 1) 1% NaOH was used as the catalyst with ethanol at a 6:1 molar ratio followed of the addition of neat sulfuric acid. After, esterification reaction (step 2) of the free fatty acids contained in the biodiesel raw mixture was used to reduce their acid value to less than 2 mg KOH/g. The *in situ* soaps broken (obtained from triglyceride saponification side reaction) was successful in relation to the FAEEs/glycerin separation. The two-step process gave good esters conversion, decreasing the acid value, and the fatty acid ethyl esters met the total and free glycerin specifications.

The biodiesel from castor oil were composed of 90.6 wt.% ricinoleic acid (C18:1, OH), 3.2 wt.% oleic acid (C18:1), 4.5 wt.% linoleic acid (C18:2), 0.7 wt.% stearic acid (C18:0), 1.0 wt.% palmitic acid (C16:0), triacylglycerols (TGs, 0 wt.%), diacylglycerols (DGs, 0.37 wt.%) monoacylglycerols (MGs, 0.46 wt.%) and free glycerol (0.25 wt.%) after the two-step transesterification/esterification process.

The two-step process is very important in determining the completeness of the reaction on the product yield. The results showed that the recipes developed for laboratory-scale FAEEs production could be scale-up to pilot plant.

FEDERAL UNIVERSITY OF RIO GRANDE

POST-GRADUATE COURSE IN QUÍMICA TECNOLÓGICA E AMBIENTAL

Dissertation of Master's Degree, Rio Grande, Março de 2009

LISTA DE ABREVIATURAS

AG – Ácido Graxo

ME – methyl ester

MG – monoglicerídeo

DG – diglicerídeo

TG – triglicerídeo

EMAG – éster metílico de ácido graxo

FAEE – fatty acid ethyl esters

FAME – fatty acid methyl esters

IA – índice de acidez

FA – fatty acids

IAC – Instituto Agronômico de Campinas

CNPE – Conselho Nacional de Política Energética

GC – Gas Chromatography

HPLC – High Performance Liquid Chromatography

FID - Flame Ionization Detection

RMN – ^{1}H – Ressonância Magnética Nuclear de ^{1}H

RMN – ^{13}C – Ressonância Magnética Nuclear de ^{13}C

CCD – Cromatografia em Camada Delgada

IV – Infra-vermelho

MSTFA – *N*-Methyl-*N*-(trimethylsilyl)trifluoroacetamide

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Matriz energética brasileira para combustíveis veiculares (Fonte: Ministério do Desenvolvimento Agrário) 6
Figura 2: Distribuição das indústrias de biodiesel no Brasil (Fonte: Ministério do Desenvolvimento Agrário) 8
Figura 3: Usinas de produção de biodiesel (A) Guamaré, (B) BSBIOS/Passo Fundo e (C) Oleoplan/Veranópolis 8
Figura 4: Unidades produtoras de B100(Fonte: Ministério do Desenvolvimento Agrário) 9
Figura 5: Volume de B100 adquirido pelas distribuidoras (Fonte: Ministério do Desenvolvimento Agrário) 10
Figura 6: Participação por empresa no 12º Leilão de Biodiesel (Fonte: Ministério do Desenvolvimento Agrário) 10
Figura 7: Volume arrematado por empresa (Fonte: Ministério do Desenvolvimento Agrário) 11
Figura 8: Prensa e reator para craqueamento de óleos vegetais (Fonte: Embrapa Cerrados) 16
Figura 9: Mudança na concentração de ésteres metílicos durante a transesterificação 25
Figura 10: Evolução da concentração de ésteres metílicos durante a transesterificação 26
Figura 11: Mudança na composição do produto da esterificação com o tempo 27
Figura 12: Conversão parcial do triglicerídeo versus tempo, com 3% de H_2SO_4. 30
Figura 13: Esterificação de ácidos graxos com metanol, catalisada por derivados de D-glicose 37
Figura 14: Separação do óleo do éster metílico de ácido graxo por uma membrana de separação 38
Figura 15: Comparação dos processos de produção de lípase para metanólise com lípase extracelular (a) e intracelular (b). 42
Figura 16: Diagrama de fluxo comparando a produção de biodiesel usando processos de catálise alcalina (a) e por lipase (b) 43
Figura 17: Estudo da lípase para produção de biodiesel. 44
Figura 18: Efeito da razão do substrato de metil acetato para óleo. 44
Figura 19: Efeito da quantidade de lipase. 45
Figura 20: Diagrama da produção de biodiesel catalisada por lipase. 47
Figura 21: Mudança do percentual de rendimento dos ésteres metílicos em metanol subcrítico e supercrítico a diferentes temperaturas como função do tempo de reação 50
Figura 22: Efeito da razão molar do óleo vegetal para metanol no rendimento dos ésteres metílicos. 51
Figura 23: Cromatograma do produto da transesterificação do óleo de Jojoba 62
Figura 24: Dificuldades para a separação do biodiesel relacionadas à oleaginosa escolhida e ao álcool utilizado (Fonte: Petrobrás) 64
Figura 25: Produção de ésteres metílicos de ácidos graxos através da metanólise do óleo de mamona na presença de catalisadores alcalinos convencionais. 65
Figura 26: Produção de ésteres etílicos de ácidos graxos através da etanólise do óleo de mamona na presença de catalisadores alcalinos convencionais. 66
Figura 27: Produção de ésteres metílicos de ácidos graxos através da metanólise do óleo de mamona na presença de catalisadores ácidos convencionais. 66
Figura 28: Produção de ésteres etílicos de ácidos graxos através da etanólise do óleo de mamona na presença de catalisadores ácidos convencionais. 67
Figura 29: Produção de ésteres etílicos de ácidos graxos através da etanólise do óleo de mamona na presença de catalisadores convencionais 68
Figura 30: Influência da quantidade de catalisador (A) e temperatura de reação (B) na produção de ésteres etílicos de ácidos graxos 69
Figura 31: Ricinoleína (principal componente do óleo de mamona) 71
Figura 32: Plantio da Mamona (Projeto BIOSUL-RS, FURG) 76
Figura 33: Produção da Matéria-Prima (Projeto BIOSUL-RS, FURG) 77
Figura 34: Unidade Demonstrativa (Projeto BIOSUL-RS, FURG) 77

Figura 35: Unidade de Extração.1 – Prensa; 2 – Cozinhador; 3 – Sistema de Filtração..... 78
Figura 36: Unidade de Transesterificação (Projeto BIOSUL-RS, FURG) 78
Figura 37: Processo de transesterificação convencional..... 81
Figura 38: Fluxograma da metodologia de produção de biodiesel de mamona utilizada neste trabalho..... 81
Figura 39: Métodos estudados para avaliar a melhor sequência de operações unitárias..... 82
Figura 40: Efeito da razão molar e da concentração de catalisador no índice de acidez..... 86
Figura 41: Espectro de Infravermelho para o biodiesel de mamona..... 89
Figura 42: Caracterização por RMN ^{1}H do Biodiesel de Mamona..... 90
Figura 43: Caracterização por RMN ^{13}C do Biodiesel de Mamona..... 90
Figura 44: Cromatografia Gasosa do Biodiesel Etílico de Mamona..... 91
Figura 45: Determinação do teor de mono, di e triglicerídeos e glicerina livre no óleo de mamona..... 92

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1: Principais componentes do diesel e do biodiesel 1
Esquema 2: Mecanismo da decomposição térmica do triglicerídeo 13
Esquema 3: Craqueamento do óleo vegetal 15
Esquema 4: Reação de Esterificação 17
Esquema 5: Reação de transesterificação do óleo de girassol 19
Esquema 6: Equação geral para a reação de transesterificação 19
Esquema 7: As três etapas da reação de transesterificação de óleos vegetais 20
Esquema 8: Mecanismo da catálise alcalina 22
Esquema 9: Mecanismo da catálise ácida 23
Esquema 10: Reação de saponificação 24
Esquema 11: Mecanismo para a alcoólise de óleos vegetais usando complexos metálicos de pirona divalente 33
Esquema 12: Ciclo catalítico proposto para a transesterificação. 34
Esquema 13: Mecanismo para a transesterificação de triglicerídeo empregando o catalisador heterogêneo SrO 36
Esquema 14: Reação de transesterificação do óleo de mamona utilizando suportes catalíticos sólidos 70
Esquema 15: Processo de produção de biodiesel etílico em duas etapas 83

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Empresas com Selo Combustível Social em 31/10/2007. (Fonte: Ministério do Desenvolvimento Agrário) 7
Tabela 2: Composição do óleo pirolisado 13
Tabela 3: Propriedades do combustível craqueado 13
Tabela 4: Seletividade dos produtos de craqueamento do óleo de colza como função da temperatura de pirólise 14
Tabela 5: Tipos de reatores utilizados para a produção de biodiesel 16
Tabela 6: Efeito do catalisador na pureza e no rendimento do biodiesel 24
Tabela 7: Transesterificação do óleo de colza – Influência do tratamento (três métodos de refino diferentes) 27
Tabela 8: Estudos com catalisadores alcalinos homogêneos encontrados na literatura recente 28
Tabela 9: Conversões obtidas na síntese dos estearatos 31
Tabela 10: Principais características do biodiesel obtido com catalisador heterogêneo. 39
Tabela 11: Principais características da glicerina obtida com catalisador heterogêneo 40
Tabela 12: Catalisadores heterogêneos utilizados na transesterificação de triglicerídeos 40
Tabela 13: Comparação entre métodos catalisados por bases e por lípases para a produção de biodiesel 41
Tabela 14: Lipases utilizadas na transesterificação de triglicerídeos 48
Tabela 15: Comparação entre as diferentes tecnologias para produção de biodiesel 52
Tabela 16: Efeito do tipo de álcool no rendimento dos ésteres 55
Tabela 17: Alguns parâmetros para análise de biodiesel por GC 57
Tabela 18: Alguns parâmetros para análise de biodiesel por HPLC 58
Tabela 19: Características de qualidade do biodiesel de soja obtido comparado com algumas especificações para o diesel comercializado no Brasil.[1] 61
Tabela 20: Características do óleo de mamona, biodiesel de mamona e diesel 63
Tabela 21: Viscosidade das misturas de biodiesel de mamona 63
Tabela 22: Preparação de ésteres metílicos e etílicos do óleo de mamona 70
Tabela 23: Composição do óleo de mamona e especificações 72
Tabela 24: Resultados para a reação de transesterificação com 1% de NaOH após tratamentos A-D 84
Tabela 25: Influência da concentração de catalisador na formação de sabão durante a transesterificação 85
Tabela 26: Estudo dos efeitos da quantidade de catalisador, álcool e tipo de catalisador na reação de esterificação 87
Tabela 27: Resultados da esterificação do biodiesel transesterificado com 2% NaOH 88
Tabela 28: Análise da Glicerina 91
Tabela 29: Soluções estoques utilizadas para a determinação do teor de mono, di e triglicerídeo e glicerina livre 98

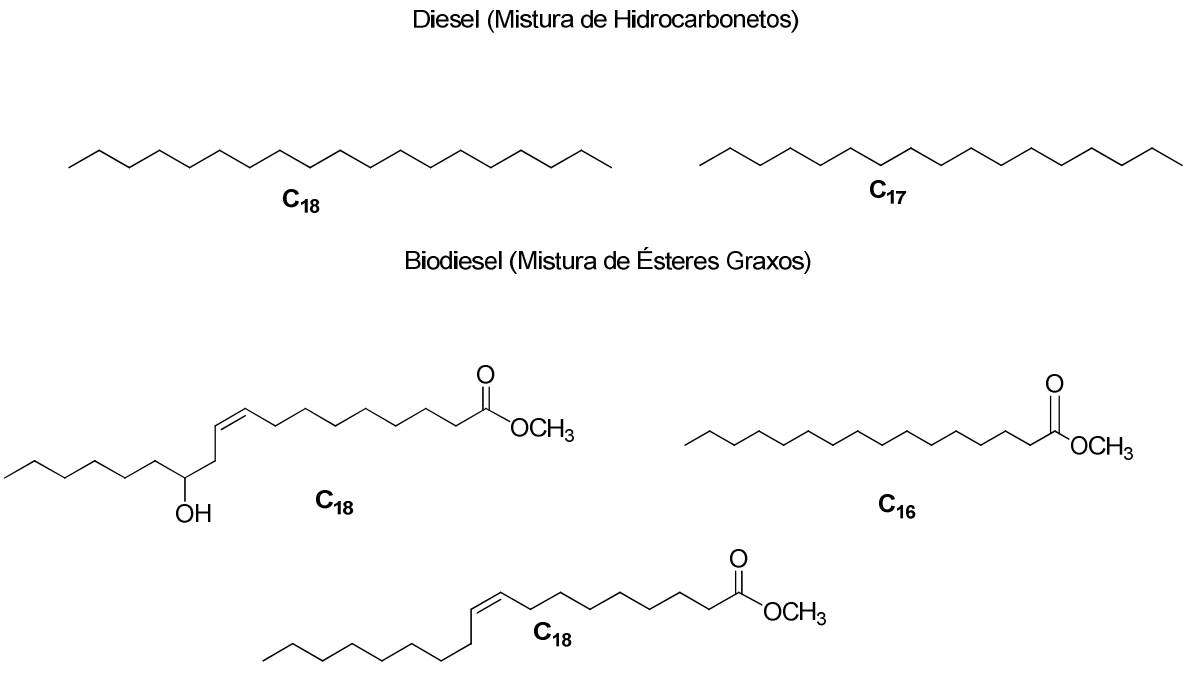
SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO 1
2. REFERENCIAL TEÓRICO 4
2.1 Introdução do Biodiesel na Matriz Energética 5
2.2 Produção de Biodiesel 11
2.2.1 Craqueamento Térmico (Pirólise) 11
2.2.2 Esterificação de ácidos graxos 16
2.2.3 Transesterificação de óleos vegetais e gorduras animais 18
2.3 Fatores que afetam a produção de biodiesel 23
2.3.1 Influência do catalisador no processo de transesterificação 23
2.3.1.1 Uso de Catalisadores Alcalinos 24
2.3.1.2 Uso de Catalisador Ácido 29
2.3.1.3 Catálise com Ácido de Lewis 30
2.3.1.4 Catalisadores Heterogêneos 31
2.3.1.5 Lipases 40
2.3.1.6 Uso de Fluido Supercrítico 48
2.3.2 Influência da razão molar álcool:óleo no processo de transesterificação 52
2.3.3 Influência da temperatura no processo de transesterificação 53
2.3.4 Influência do tempo de reação no processo de transesterificação 53
2.3.5 Influência do tipo de álcool no processo de transesterificação 54
2.4 Análise do biodiesel 55
2.4.1 Monitoramento Analítico da Reação 55
2.4.2 Propriedades do Combustível e Especificação do Biodiesel 58
2.5 Biodiesel de óleo de mamona 62
2.6 Óleo de Mamona 70
2.7 Glicerina 73
3. OBJETIVOS 75
3.1 Objetivo Geral 75
3.2 Objetivos Específicos 75
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES 76
5. CONCLUSÕES 93
6. PARTE EXPERIMENTAL 94
6.1 Materiais 94
6.2 Métodos 94
6.2.1 – Reação de transesterificação (1ª Etapa) 94
6.2.2 – Adição de Ácido Sulfúrico 94
6.2.3 – Separação das Fases 95
6.2.4 – Reação de Esterificação (2ª Etapa) 95
6.2.5 – Procedimentos Analíticos: 96
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 100

1. INTRODUÇÃO

O biodiesel é produzido a partir de fontes renováveis tais como óleos vegetais e gorduras animais. É um combustível limpo e renovável, cujas propriedades são similares às do óleo diesel e é definido como éster metílico ou etílico de ácidos graxos de gorduras animais e óleos vegetais.[1,2,3,4,5]

No **Esquema 1**, estão representados os principais componentes do diesel e do biodiesel. Através deste esquema podemos salientar as principais semelhanças e as diferenças entre o biodiesel e o diesel.



Esquema 1: Principais componentes do diesel e do biodiesel

A semelhança do biodiesel ao diesel está relacionada à cadeia carbônica composta em média por dezesseis átomos de carbono, porém o biodiesel apresenta oxigênio proveniente do grupamento éster em sua estrutura, duplas ligações e, no caso de ser proveniente do óleo de mamona, apresenta também uma hidroxila. A função éster na cadeia do biodiesel funciona como um potencializador da queima do combustível.

A utilização de biodiesel como combustível vem apresentando um potencial promissor no mundo inteiro, sendo um mercado que cresce aceleradamente devido, em primeiro lugar, a sua enorme contribuição ao meio ambiente, com a redução qualitativa e quantitativa dos níveis de poluição ambiental, principalmente nos grandes centros urbanos. Em segundo lugar, como fonte estratégica de energia renovável em substituição ao óleo diesel e outros derivados do petróleo.[1]

As grandes vantagens de se utilizar este tipo de combustível alternativo são que: ele é renovável, biodegradável e devido à fotossíntese, ele não contribui para um grande crescimento nos níveis de dióxido de carbono na atmosfera, e conseqüentemente ao efeito estufa.[6]

Fatores como a geografia, o clima e a economia determinam o óleo vegetal de maior interesse para uso potencial nos biocombustíveis. Dentre as matérias-primas incluem-se óleos de palma, soja, algodão, mamona, girassol, arroz, entre outros[1]. Além dos óleos refinados, tem sido amplamente estudado o uso de gorduras animais[7,8], óleos de fritura[9,10,11] e óleos oriundos de microalgas.[12,13]

As discussões a respeito do biodiesel têm procurado priorizar oleaginosas que propiciem maior emprego de mão-de-obra e insira regiões que estejam à margem do processo de desenvolvimento econômico. Nesse contexto, a cultura da mamona vem despertando maior interesse. A mamoneira é uma oleaginosa cuja produção se estende a quase todas as zonas tropicais e subtropicais, podendo ser encontrada em diversas regiões do Brasil.

A mamona é uma cultura de boa produtividade, fácil manejo, alta rentabilidade. Extremamente versátil, tanto produz bem nas terras do sul e sudeste, como se adapta perfeitamente às condições climáticas hostis do semi-árido nordestino ou no cerrado do centro-oeste, ou ainda nas planícies da Região Norte. Bem administrada e corretamente impulsionada por uma política agrícola responsável, pode ser uma cultura tão ou mais importante para o Brasil do que esta sendo a cana-de-açúcar.

A única cultura capaz de sustentar um programa social de geração de ocupação e renda no semi-árido brasileiro é a mamona. Ela é colocada hoje (pelo governo brasileiro) como uma planta de excelente potencial e o seu plantio está sendo incentivado, principalmente nas regiões carentes do Brasil. O governo tornou-se um dos maiores divulgadores e promotores dessa cultura, ao sinalizar que essa

deve ser a principal oleaginosa, no ainda tímido, processo de substituição do diesel brasileiro. [1]

A EMBRAPA Clima Temperado começou suas pesquisas com a mamona no Rio Grande do Sul em 2003, porém estas somente receberam mais atenção e apoio após a implantação do programa de incentivo aos biocombustíveis do Governo Federal. A isenção social do programa é incentivada pela isenção fiscal para empresas que adquirem parte da matéria prima da agricultura familiar.[14]

As variedades de mamona, devido suas características quanto à condução e colheita são adequadas para cultivo na agricultura familiar. Entretanto, existe grande influência do ambiente no comportamento das variedades, bem como nos componentes de rendimento.[14]

As cultivares de mamona testadas para o Rio Grande do Sul são as seguintes: ‘AL Guarany 2002’; ‘IAC Guarani’; ‘IAC 80’; ‘IAC 226’; ‘Vinema T1’; ‘BRS 149 Nordestina’; ‘BRS 188 Paraguaçu’ e os híbridos ‘Lyra’, ‘Íris’, ‘Samara’, ‘Sara’, ‘Lara’ e ‘Mara’. Os híbridos se caracterizam, principalmente, pela precocidade e baixo porte.[14]

2. REFERENCIAL TEÓRICO

Os óleos vegetais aparecem como uma alternativa para a substituição do óleo diesel em motores de ignição por compressão. Esta possibilidade de emprego de combustíveis de origem agrícola em motores do ciclo diesel é bastante atrativa tendo em vista o aspecto ambiental, por serem uma fonte renovável de energia e pelo fato do seu desenvolvimento permitir a redução da dependência de importação de petróleo.[1]

O uso direto de óleos vegetais e/ou sua mistura não é considerado satisfatório e é impraticável tanto para uso direto como indireto em motores diesel. Os principais problemas encontrados no uso de óleos vegetais são a alta viscosidade, composição ácida, quantidade de ácido graxo livre, assim como a formação de goma devido a oxidação e polimerização durante a estocagem e combustão. Consequentemente, diversos estudos foram realizados procurando desenvolver o uso de derivados de óleos vegetais, que aproximam as propriedades e o desempenho ao do diesel derivado de petróleo.[1]

O biodiesel pode então ser definido como sendo um mono-alquil éster de ácidos graxos derivado de fontes renováveis, como óleos vegetais e gorduras animais. Os óleos provenientes de algas, bactérias e fungos também têm sido investigados. Algumas microalgas têm sido estudadas como fonte de ésteres metílicos.[4]

Pode ser utilizado puro ou misturado ao diesel em diferentes proporções e sua utilização está associada à substituição de combustíveis fósseis em motores do ciclo diesel. Mundialmente passou-se a adotar uma nomenclatura bastante apropriada para identificar a concentração do biodiesel na mistura. É o Biodiesel BXX, onde XX é a percentagem em volume do biodiesel na mistura. Por exemplo, o B2, B5, B20 e o B100 são combustíveis com uma concentração de 2%, 5%, 20% e 100% de biodiesel, respectivamente. [1, 4, 15]

O biodiesel foi introduzido na matriz energética brasileira através da Lei nº 11.097 de 13 de outubro de 2005, que estabelece a obrigatoriedade de adição de 2% de biodiesel ao diesel a partir de 1º de janeiro de 2008 e 5% a partir de 2013.[16]

A Resolução nº 2 do Conselho Nacional de Política Energética (CNPE), publicada em março de 2008, estabeleceu a obrigatoriedade da adição de 3% de biodiesel ao diesel a partir de julho de 2008.[17]

Como combustível, o biodiesel, além de ser proveniente de fontes renováveis, possui algumas características que representam vantagem sobre os combustíveis derivados do petróleo, tais como: ser virtualmente livre de enxofre e de compostos aromáticos; apresentar alto número de cetano; teor médio de oxigênio; maior ponto de fulgor; menor emissão de partículas HC, CO e CO_2; caráter não tóxico e biodegradável. O dióxido de carbono produzido pela combustão é usado pela fotossíntese, minimizando o impacto da combustão do biodiesel no efeito estufa.[1]

O biodiesel é naturalmente um combustível oxigenado. Os gases de combustão do biodiesel puro apresentam uma redução media de 35% dos hidrocarbonetos não queimados (precursores do smog), 55% dos sistemas particulados (causadores de problemas respiratórios), de 78 a 100% dos gases do efeito estufa (responsáveis pelo aquecimento global) e 100% dos compostos sulfurados (precursores do câncer e da chuva ácida) e aromáticos (também cancerígenos).

2.1 Introdução do Biodiesel na Matriz Energética[18]

Em 2005, a política de produção de combustíveis veiculares brasileira estava dividida como mostrado na **Figura 1**. Pode ser observado que no primeiro semestre de 2008 houve um aumento na proporção das fontes renováveis usadas.

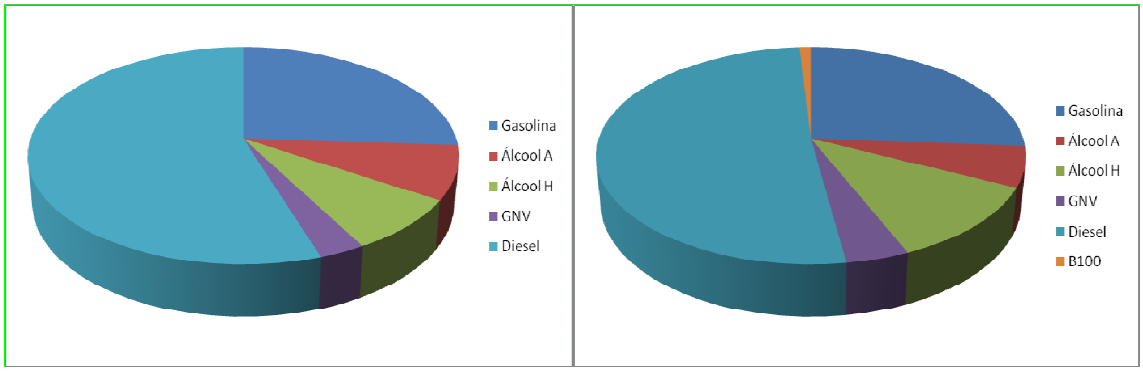


Figura 1: Matriz energética brasileira para combustíveis veiculares (Fonte: Ministério do Desenvolvimento Agrário)

Os objetivos do programa do biodiesel incluem: geração de emprego, desenvolvimento regional e inclusão social. No entanto, dependendo do nível de mecanização praticado na cultura da oleaginosa para produção do biodiesel, esses objetivos podem ser inviabilizados.

O Selo Combustível Social é um componente de identificação concedido pelo Ministério do Desenvolvimento Agrário aos produtores de biodiesel que promovam a inclusão social e o desenvolvimento regional por meio de geração de emprego e renda para os agricultores familiares enquadrados nos critérios do Pronaf.

Por meio do selo de combustível social, o produtor de biodiesel terá acesso a alíquotas de PIS/Pasep e Cofins com coeficientes de redução diferenciados, acesso às melhores condições de financiamentos junto ao Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social – BNDES e suas Instituições Financeiras Credenciadas, ao Banco da Amazônia S/A – BASA, ao Banco do Nordeste do Brasil – BNB, ao Banco do Brasil S/A ou outras instituições financeiras que possuam condições especiais de financiamento para projetos com Selo Combustível Social. O produtor de biodiesel também poderá usar o selo para fins de promoção comercial de sua empresa.

O selo somente será concedido para os produtores de biodiesel que:

- Comprarem matéria-prima da agricultura familiar em percentual mínimo de:
- 50% região Nordeste e Semi-árido;
- 10% região Norte e Centro Oeste e,
- 30% região Sudeste e Sul.

Na **Tabela 1** estão listadas algumas empresas que possuem Selo Combustível Social.

Tabela 1: Empresas com Selo Combustível Social em 31/10/2007. (Fonte: Ministério do Desenvolvimento Agrário)

Unidades Industriais	Município	UF	Capacidade (milhões de litros/ano)	Volume venda em leilão (milhões litros)
ADM do Brasil Ltda	Rondonópolis	MT	169,50	0,00
Agrosoja – Sorriso/MT	Sorriso	MT	24,00	5,00
Barra Álcool	Barra do Bugre	MT	50,01	10,00
Binatural	Formosa	GO	9,00	1,32
Biocapital	Charqueada	SP	60,00	60,00
Brasil Ecodiesel	Itaqui	MA	100,00	50,00
Brasil Ecodiesel	Porto Nacional	TO	100,00	90,00
Brasil Ecodiesel	Rosário do Sul	RS	100,00	80,00
Brasil Ecodiesel	Iraquara	BA	100,00	106,00
Brasil Ecodiesel	Crateus	CE	100,00	92,00
Brasil Ecodiesel	Floriano	PI	100,00	78,00
BSBios	Passo Fundo	RS	100,00	66,63
Caramuru	São Simão	GO	112,50	40,00
Cia Refinadora da Amazônia	Belém	PA	24,00	7,20
Comanche	Simões Filho	BA	20,00	9,00
Fertibom	Catanduva	SP	12,00	6,00
Feagril – Lucas do Rio Verde	L. do Rio Verde	MT	40,50	27,50
Granol	Campinas	SP	39,90	20,10
Granol	Anápolis	GO	100,00	64,00
Oleoplan	Veranópolis	RS	100,00	10,00
Ponte di Ferro	Taubaté	SP	27,00	19,00
Ponte di Ferro	Rio de Janeiro	RJ	48,00	31,00
Soyminas	Cassia	MG	12,00	8,70
Total			1.548,41	881,45

Na **Figura 2** está apresentado um gráfico com a distribuição das indústrias de biodiesel no Brasil e na **Figura 3**, estão representadas algumas usinas de biodiesel brasileiras.

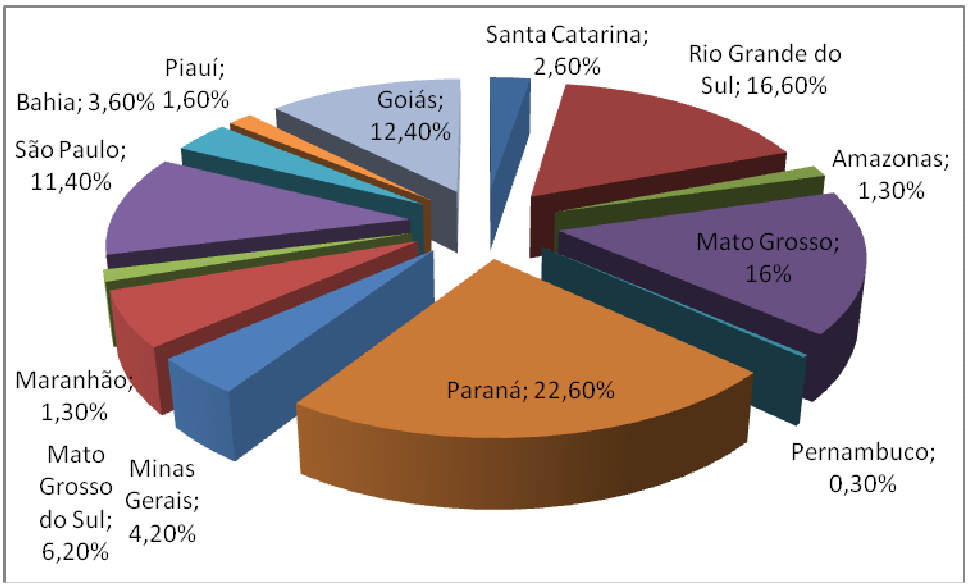


Figura 2: Distribuição das indústrias de biodiesel no Brasil (Fonte: Ministério do Desenvolvimento Agrário)

Figura 3: Usinas de produção de biodiesel (A) Guamaré, (B) BSBIOS/Passo Fundo e (C) Oleoplan/Veranópolis.

No 12º Leilão de Biodiesel foram arrematados um total de 330 milhões de litros. O preço médio final no décimo segundo leilão foi R$ 2,387 por litro, com deságio de 0,4% em relação ao preço inicial de abertura (R$2,620). Esses valores incluem os tributos federais sobre o biodiesel (Pis/Pasep e Cofins), mas sem ICMS (imposto estadual) e sem custos de frete.

A movimentação financeira supera R$ 780 milhões. Como fornecedores, são 32 usinas espalhadas pelo País.

Na **Figura 4** está apresentado um gráfico com a evolução das unidades produtoras de biodiesel no Brasil. Analisando-se a figura pode-se observar que desde a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira houve um acréscimo significativo no número de unidades produtoras.

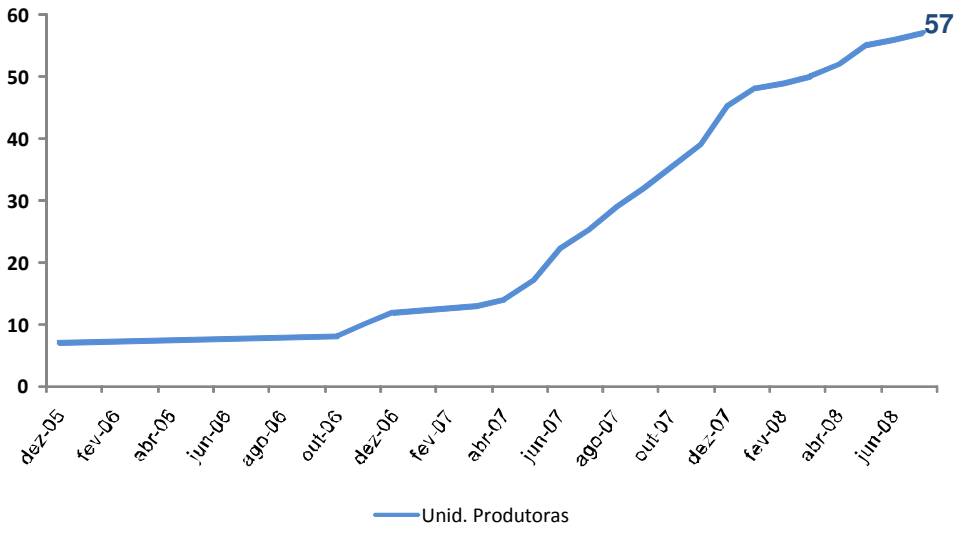


Figura 4: Unidades produtoras de B100(Fonte: Ministério do Desenvolvimento Agrário)

A **Figura 5** ilustra um gráfico com a evolução do volume de biodiesel adquirido pelas empresas distribuidoras. Com o aumento na proporção de biodiesel adicionado ao diesel para distribuição o volume de B100 adquirido subiu aproximadamente cinco vezes em seis meses.

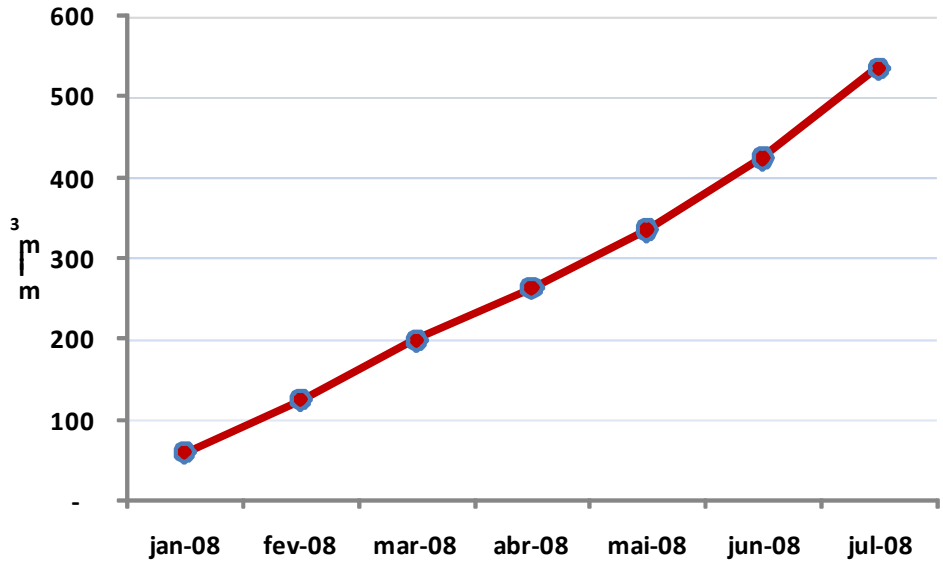


Figura 5: Volume de B100 adquirido pelas distribuidoras (Fonte: Ministério do Desenvolvimento Agrário)

Na **Figura 6**, um gráfico de pizza ilustra a participação das empresas produtoras de biodiesel no 12º Leilão.

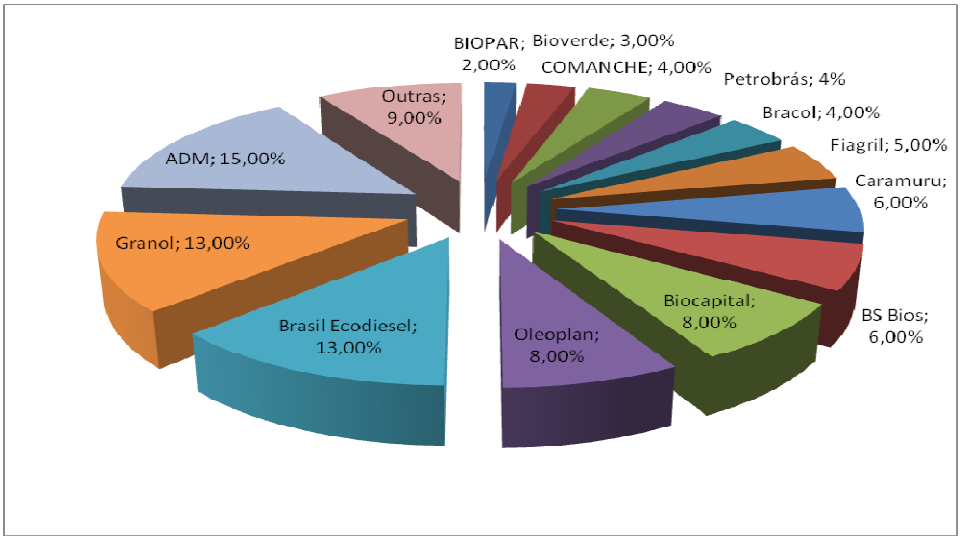


Figura 6: Participação por empresa no 12º Leilão de Biodiesel (Fonte: Ministério do Desenvolvimento Agrário)

A **Figura 7** apresenta uma distribuição do volume arrematado, por empresa, no último leilão.

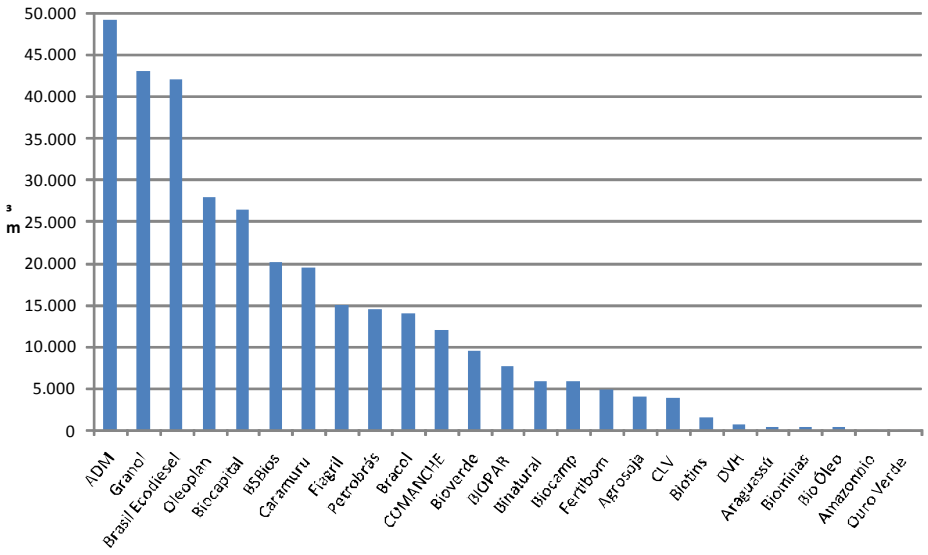


Figura 7: Volume arrematado por empresa (Fonte: Ministério do Desenvolvimento Agrário)

2.2 Produção de Biodiesel

Os processos mais conhecidos para a produção de biodiesel são craqueamento, esterificação e transesterificação. Entre essas alternativas, a transesterificação tem se apresentado como a melhor opção, visto que o processo é relativamente simples.

2.2.1 Craqueamento Térmico (Pirólise)

A pirólise é a conversão de uma substância em outra através de aquecimento com ou sem adição de catalisador. Envolve aquecimento na ausência de ar ou oxigênio e quebra de ligações químicas para produção de moléculas menores. O material a ser pirolisado pode ser óleo vegetal, gordura animal, ácidos graxos naturais e ésteres metílicos de ácidos graxos.[19]

Durante o processo de craqueamento é formada uma mistura de compostos químicos com propriedades muito semelhantes às do diesel de petróleo. Em

algumas situações esse processo é auxiliado por um catalisador para que ocorra a quebra das ligações químicas, de modo a gerar moléculas menores.[19]

Nesta reação a quebra das moléculas do triglicerídeo leva à formação de uma mistura de hidrocarbonetos e compostos oxigenados, lineares ou cíclicos, tais como alcanos, alcenos, ácidos carboxílicos e aldeídos, além de monóxido e dióxido de carbono e água. É interessante salientar que o tamanho e grau de insaturação dos compostos orgânicos obtidos dependem da cadeia carbônica dos triglicerídeos e de reações consecutivas dos produtos formados. Este processo produz o que se chama diesel verde.[4] Diferentes tipos de óleos vegetais apresentam grandes diferenças na composição quando são termicamente decompostos.[19]

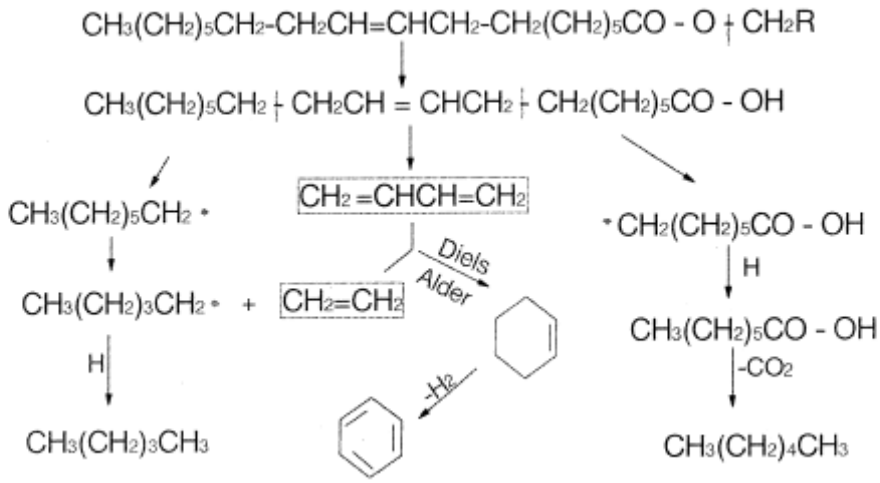
Baixas temperaturas (450-550ºC), alta taxa de aquecimento e pequeno tempo de residência podem resultar no máximo rendimento do produto líquido. Altas temperaturas (500-850ºC), baixa taxa de aquecimento e tempo de residência longo são necessários para maximizar o rendimento de gás combustível.[20]

Muitas pesquisas tem sido realizadas para avaliar a pirólise de triglicerídeos com o intuito de obter produtos apropriados para motores diesel.[19] Diferentes sistemas reacionais foram descritos para o estudo do craqueamento catalítico em escala de laboratório. Três diferentes tipos de reatores catalíticos são empregados atualmente para a avaliação em laboratório do craqueamento catalítico. Eles podem ser classificados como sendo de leito fixo, de leito fluidizado e de fluxo contínuo.[20]

A composição do óleo pirolisado está listada na **Tabela 2**.[4] Os principais componentes são alcanos e alcenos, que contribuem com 60% do peso total. Ácidos carboxílicos somam outros 9,6-16,1%. As composições foram determinadas por GC-MS. O mecanismo para a decomposição térmica do triglicerídeo está demonstrado no **Esquema 2**. Uma comparação entre as propriedades do combustível craqueado, do óleo vegetal e do diesel está apresentada na **Tabela 3**, comparando-se ainda dois valores encontrados na literatura para cada caso.[4]

Tabela 2: Composição do óleo pirolisado[4]

	Percentual em peso			
	Girassol rico em oléico		Soja	
	Fluxo de N_2	Ar	Fluxo de N_2	Ar
Alcanos	37,5	40,9	31,1	29,9
Alcenos	22,2	22,0	28,3	24,9
Alcadienos	8,1	13,0	9,4	10,9
Aromáticos	2,3	2,2	2,3	1,9
Insaturados	9,7	10,1	5,5	5,1
Ácidos Carboxílicos	11,5	16,1	12,2	9,6
Não identificáveis	8,7	12,7	10,9	12,6



Esquema 2: Mecanismo da decomposição térmica do triglicerídeo[4]

Tabela 3: Propriedades do combustível craqueado[4]

	Óleo de Soja		Óleo de soja craqueado		Diesel	
	A	B	A	B	A	B
Número de Cetano	38,0	37,9	43,0	43,0	51,0	40,0
Poder Calorífico	39,3	39,6	40,6	40,3	45,6	45,5
Ponto de Jorro	-12,2	-12,2	4,4	7,2	-6,7	-6,7
Viscosidade	32,6	32,6	7,74	10,2	2,82	1,9-4,1

A primeira pirólise de óleo vegetal foi conduzida com o intuito de sintetizar petróleo. O óleo de tungue foi termicamente craqueado para produzir óleo bruto, que foi refinado para produzir diesel e pequenas quantidades de gasolina e querosene. Foram produzidos 50L de óleo cru partindo-se de 68kg de sabão formado na saponificação. Foram utilizados diversos catalisadores, normalmente sais metálicos, para obtenção de parafinas e olefinas similares as presentes nas fontes de petróleo.[4]

Óleo de palma foi craqueado utilizando-se um catalisador padrão de petróleo SiO_2/Al_2O_3 a 450ºC para produzir gases, líquidos e sólidos com baixos pesos moleculares. A fase orgânica condensada foi fracionada para produzir biogasolina e biodiesel. A composição química da fração diesel produzida pelo craqueamento do óleo é similar a do combustível fóssil.[4]

O óleo de colza foi pirolisado para produzir uma mistura de ésteres metílicos em um reator tubular entre 500 e 850ºC em fluxo de nitrogênio. A conversão de metil colzato aumenta com o aumento da temperatura de pirólise. Para ilustrar a distribuição dos produtos do craqueamento como função da temperatura de pirólise, as seletividades dos produtos (hidrocarbonetos, CO, CO_2 e H_2) obtidos entre 550-850ºC com tempo de residência constante de 320min e uma taxa de diluição constante de 13 mols de nitrogênio por mol de matéria-prima estão representados na **Tabela 4**. Os principais produtos são olefinas lineares, parafinas e ésteres metílicos insaturados. Altas temperaturas fornecem alta conversão a hidrocarbonetos leves.[4]

Tabela 4: Seletividade dos produtos de craqueamento do óleo de colza como função da temperatura de pirólise[4]

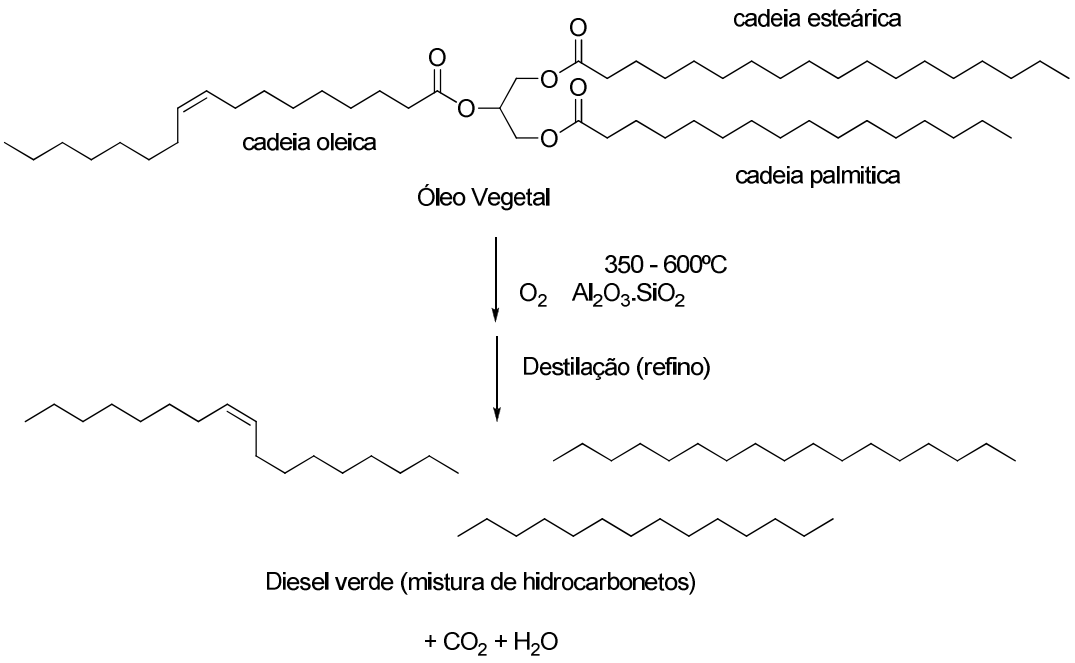
	Seletividade (% molar de átomos de carbono craqueados)						
	550℃	600℃	650℃	700℃	750℃	800℃	850℃
$C_1 – C_4$	10,0	18,6	28,2	38,7	35,1	45,1	66,1
$C_5 – C_9$	36,0	19,6	17,6	13,2	17,5	12,6	3,6
$C_{10} – C_{14}$	3,0	3,5	3,5	2,7	1,7	1,0	0,3
$C_{15} – C_{18}$	0,9	0,7	0,3	1,1	0,3	0,2	0,3
Aromáticos	5,2	2,0	2,7	3,9	7,2	11,6	8,9
$C_{3:1} – C_{8:1}$ ésteres	8,5	16,6	10,3	7,2	5,9	4,1	0,9
$C_{9:1} – C_{16:1}$ ésteres	2,3	3,2	3,4	2,3	0,9	0,5	0,3
Ésteres Saturados	2,0	1,2	1,6	2,4	3,7	3,1	2,6
CO	0,5	1,2	1,3	2,3	2,7	3,8	5,3
CO_2	0,3	0,6	0,6	1,1	1,5	1,6	2,1
Coque	6,1	3,8	4,2	4,7	2,2	3,1	4,5
Outros Produtos	25,2	29,0	25,3	20,4	21,3	13,3	5,1
	Seletividade (% molar de átomos de hidrogênio craqueados)						
H_2	0,3	0,9	1,7	2,7	3,6	4,6	5,9

O óleo de soja pirolisado, contém 79% de carbono e 12% de hidrogênio. Ele também tem baixa viscosidade e alto número de cetano comparado ao óleo vegetal puro. Entretanto, enquanto o óleo vegetal pirolisado possui quantidades aceitáveis

de enxofre, água e sedimentos, eles são inaceitáveis em termos de cinzas, resíduo de carbono e ponto de jorro.[19]

O equipamento para craqueamento térmico e pirólise é caro para pequenas produções. Além do que mesmo que os produtos sejam quimicamente similares aos derivados de petróleo (gasolina e diesel), a remoção do oxigênio durante o processamento térmico também remove qualquer benefício ambiental do uso de combustível oxigenado. São produzidos materiais de baixo valor e, algumas vezes, mais gasolina que diesel.[4]

No **Esquema 3** está representado o craqueamento do óleo vegetal para a produção do diesel verde.



Esquema 3: Craqueamento do óleo vegetal

Na **Figura 8** estão representados alguns equipamentos utilizados no processo de craqueamento de óleos vegetais.

Figura 8: Prensa e reator para craqueamento de óleos vegetais (Fonte: Embrapa Cerrados)

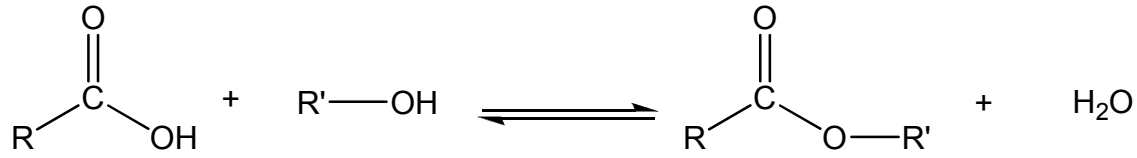
Na **Tabela 5** estão relacionados os tipos de reatores utilizados para a produção de biodiesel.[20]

Tabela 5: Tipos de reatores utilizados para a produção de biodiesel[20]

Óleo	Reator	Álcool	Razão Molar	Temp. (ºC)	Rend (%, em massa)	Ref
Palma	Contínuo	Metanol	6:1	60	97,3	21
Soja	Leito fixo	Metanol	6:1	70	63	22
Soja	Batelada	Metanol	14,5:1	60	48,9	23

2.2.2 Esterificação de ácidos graxos

A esterificação (**Esquema 4**) é uma das reações utilizadas para a obtenção de biodiesel e consiste na reação entre os ácidos carboxílicos, encontrados nos óleos vegetais, com metanol ou etanol para formar ésteres metílicos ou etílicos, respectivamente, e água. [24]



Esquema 4: Reação de Esterificação

Geralmente, a reação de esterificação é catalisada por ácidos inorgânicos como o ácido sulfúrico. A reação é reversível e o ácido catalisa tanto a reação direta (a esterificação) como a reação inversa (a hidrólise do éster). Assim, para deslocar o equilíbrio em favor dos produtos podem-se utilizar dois métodos: remoção de um dos produtos, preferencialmente a água; ou utilizar um excesso de um dos reagentes, como o álcool.[24]

O processo de esterificação ocorre preferencialmente com álcoois de baixo peso molecular, sendo metanol o mais usado.[24]

A esterificação de ácidos graxos com álcool é comercialmente realizada utilizando-se catalisadores líquidos como ácido sulfúrico. A esterificação também tem sido realizada através da utilização de resinas trocadoras de íons como Amberlyst-15 e Nafion com bons resultados.[25]

A esterificação de ácidos carboxílicos por catalisadores ácidos sólidos é importante considerando que fontes lipídicas de baixo valor contém altas concentrações de ácidos graxos livres. Entretanto, é esperado que um bom catalisador sólido ácido deva ser capaz de catalisar simultaneamente a esterificação e a transesterificação.[25]

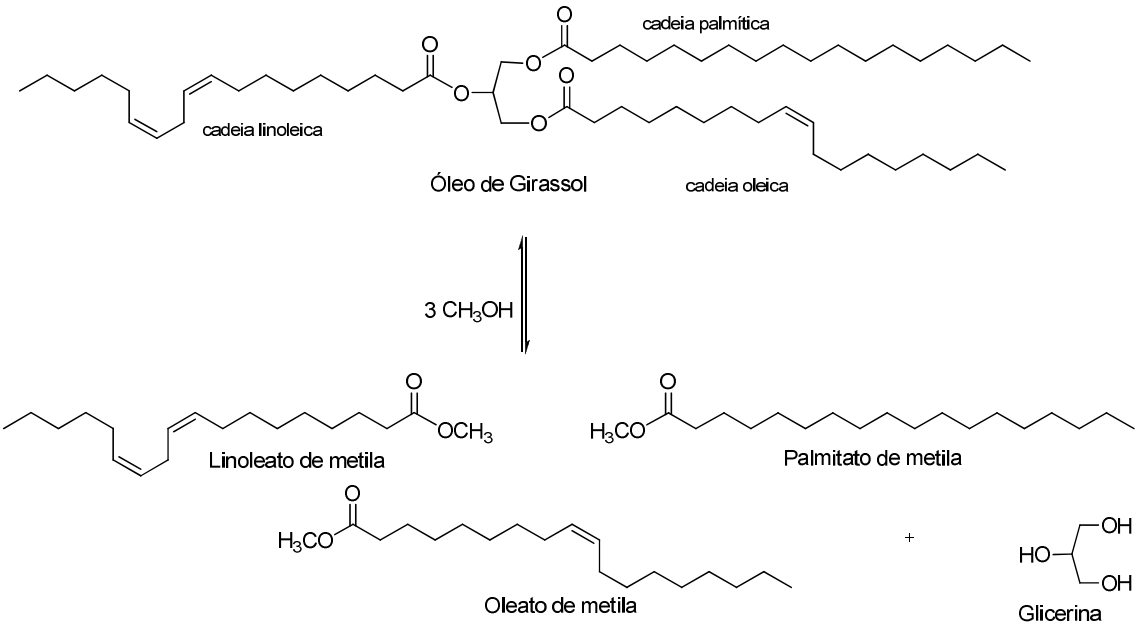
Diferentes características tornam as zeolitas excelentes catalisadoras para síntese orgânica em geral. Por exemplo, as zeolitas podem ser sintetizadas com diferentes estruturas cristalinas, tamanho de poro, razões de Si/Al, e níveis de troca de prótons. Estas características permitem atingir importantes características catalíticas, tais como a força do ácido. Nas zeolitas a força do ácido pode ser ajustada até que atinja os requisitos da reação. Se a acidez for muito baixa a reação não ocorre em taxas razoáveis. Se a acidez estiver muito alta pode ocorrer a desativação ou podem ser formados subprodutos indesejáveis o que requer que sejam adotados procedimentos de separação adicionais. As zeolitas proporcionam a possibilidade de escolher entre diferentes estruturas de poros e hidrofobicidade da

superfície, de acordo com o tamanho e polaridade do substrato. Para a esterificação, a zeolita é dependente da polaridade e miscibilidade do ácido e do álcool utilizados como reagentes.[25]

2.2.3 Transesterificação de óleos vegetais e gorduras animais

O biodiesel é predominantemente produzido através da reação de transesterificação, que é uma reação química catalisada envolvendo óleo vegetal e álcool para formar ésteres de ácidos graxos e glicerol. Os triglicerídeos, principais componentes dos óleos vegetais, consistem de três cadeias longas de ácidos graxos esterificados ao glicerol. Quando os triglicerídeos reagem com um álcool, as três cadeias de ácidos graxos combinam-se com o álcool para formar ésteres alquílicos de ácidos graxos.[2]

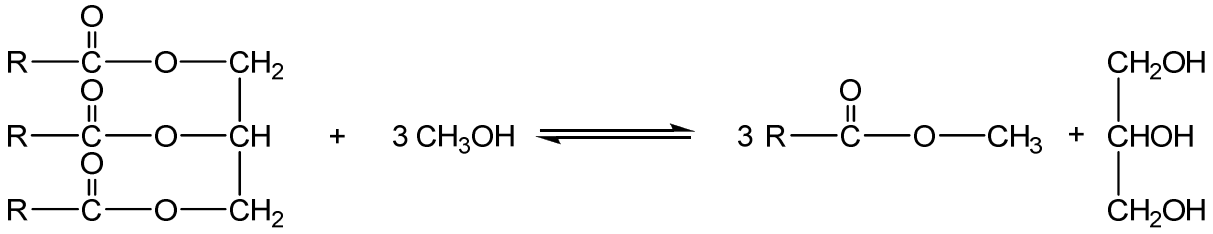
A transesterificação, também chamada de alcoólise, é a troca do álcool de um éster por outro álcool em um processo similar a hidrólise, exceto que emprega-se um álcool ao invés de água. Os álcoois utilizados podem ser metanol, etanol, propanol e butanol. Sendo metanol e etanol os mais utilizados. O metanol tem baixo custo e apresenta vantagens químicas e físicas com relação aos outros alcoóis.[19,26] Como produtos obtemos um éster metílico ou etílico e glicerol, como mostrado no **Esquema 5** na transesterificação do óleo de girassol.



Esquema 5: Reação de transesterificação do óleo de girassol

O aproveitamento da glicerina formada no processo e o aproveitamento dos ácidos graxos presentes no óleo através da acidificação H_2SO_4 são aspectos importantes na viabilização do processo de produção do biodiesel, fazendo com que ele se torne competitivo no mercado de combustíveis.[26]

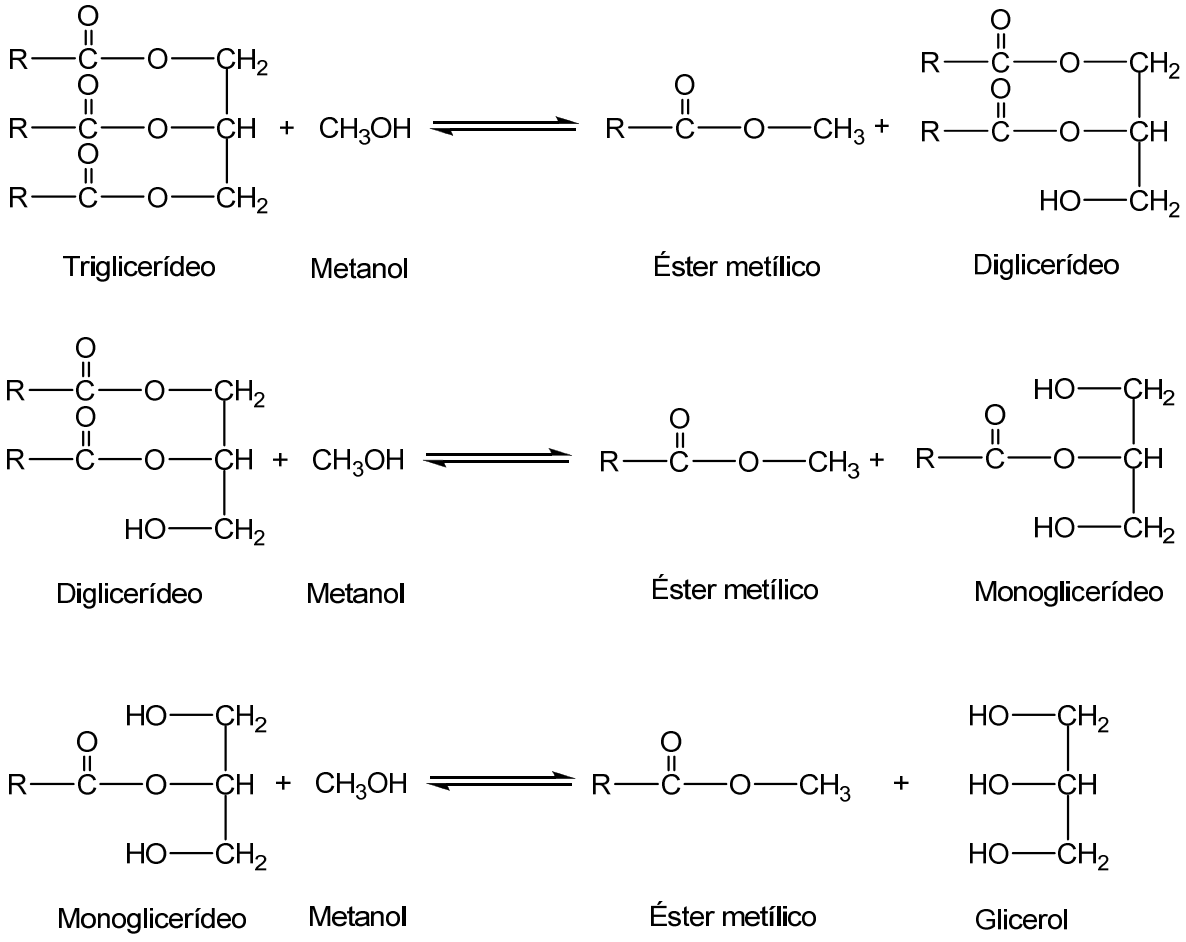
O **Esquema 6** apresenta uma equação geral para a reação de transesterificação de triglicerídeos com as respectivas proporções molares.[5]



Esquema 6: Equação geral para a reação de transesterificação

A reação de transesterificação de triglicerídeos não ocorre em uma única etapa; em geral, os triglicerídeos rapidamente transformam-se em diglicerídeos e monoglicerídeos (**Esquema 7**). Entretanto, a conversão do monoglicerídeo em éster

metílico ou etílico constitui uma etapa lenta da reação. As reações são reversíveis, embora o equilíbrio favoreça a produção de ésteres de ácidos graxos e glicerol.[4]

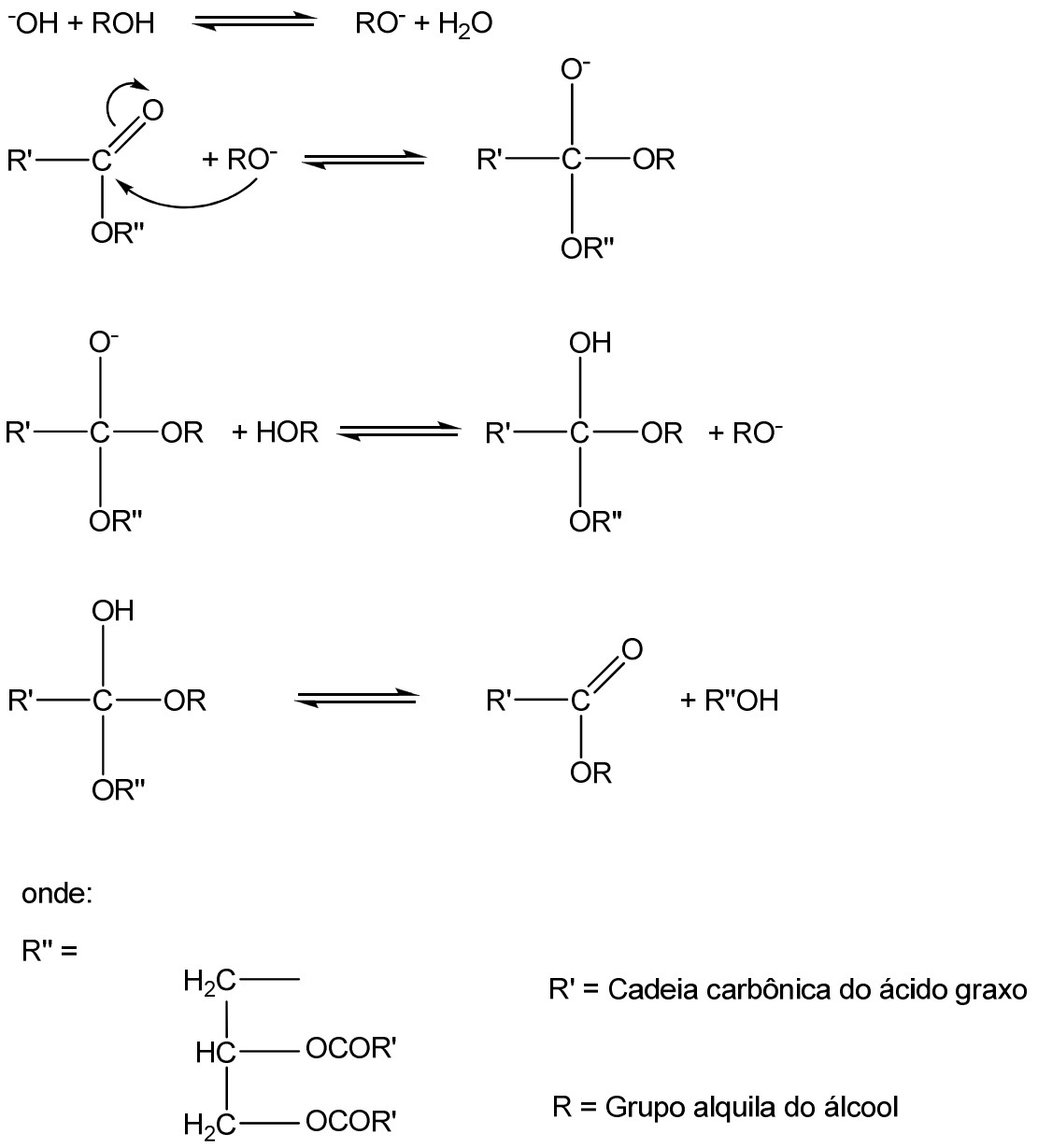


Esquema 7: As três etapas da reação de transesterificação de óleos vegetais[4]

Após a reação, o glicerol é separado por decantação ou centrifugação e é purificado para ser usado em suas aplicações tradicionais. O glicerol obtido pode ser utilizado em aplicações nos campos de alimentação animal, fonte de carbono em fermentações, polímeros, surfactantes, intermediários e lubrificantes. Após a separação os ésteres metílicos são purificados antes de ser usados como combustível.[5] Segundo Meher e colaboradores[26], a etapa determinante da reação é reversível e um pequeno excesso de álcool é usado para deslocar o equilíbrio para o lado da formação dos ésteres. De acordo com o mecanismo da reação (**Esquema 8**)**,** é observado que a transesterificação é mais rápida quando catalisada por bases.

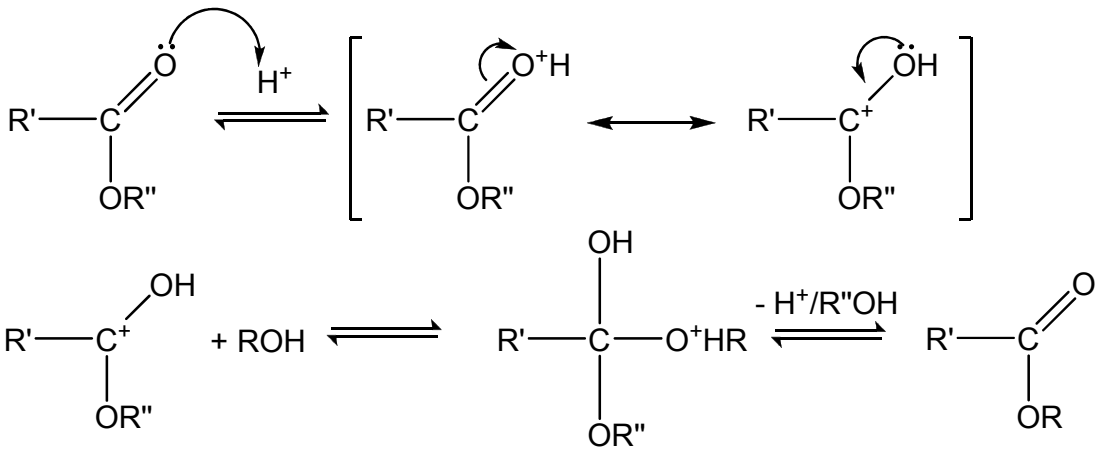
Isto porque o ânion alcóxido é um nucleófilo muito mais poderoso que o álcool, o que facilita o ataque ao grupo éster do triglicerídeo, resultando na formação mais eficiente do biodiesel.

A primeira etapa envolve a geração do íon alcóxido seguido do ataque ao carbono da carbonila do triglicerídeo, que resulta na formação de um intermediário tetraédrico. A reação deste intermediário com um álcool regenera o íon alcóxido novamente. Na última etapa, o rearranjo do intermediário tetraédrico origina um éster e um diglicerídeo. Posteriormente, este diglicerídeo sofre o ataque do íon alcóxido originando mais um mol de éster e um monoglicerídeo, que por sua vez, sofre novamente o ataque do íon alcóxido originando o biodiesel e o glicerol.[26]



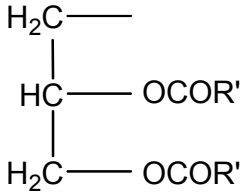
Esquema 8: Mecanismo da catálise alcalina[26]

O mecanismo da transesterificação com catálise ácida está demonstrado no **Esquema 9**. A protonação do grupo carbonila do éster leva a formação do oxônio que está em ressonância com o carbocátion, que após o ataque nucleofílico do álcool produz um intermediário tetraédrico. Este intermediário elimina o glicerol para formar um novo éster e para regenerar o catalisador.[26]



onde:

R" =



Esquema 9: Mecanismo da catálise ácida[26]

2.3 Fatores que afetam a produção de biodiesel

A transesterificação é influenciada pelo tipo de catalisador, razão molar de álcool para triglicerídeo, agitação, temperatura de reação, tempo de reação, teor de ácidos graxos livres, quantidade de água nos óleos ou gorduras e o álcool usado.[4]

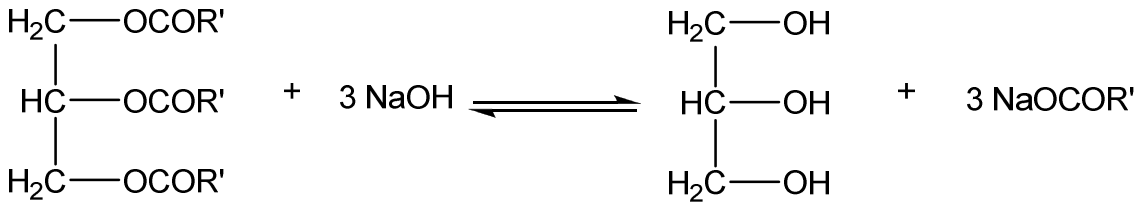
2.3.1 Influência do catalisador no processo de transesterificação

A reação de transesterificação pode ser catalisada tanto por catalisadores homogêneos quanto heterogêneos. Os catalisadores homogêneos incluem os alcalinos e os ácidos e os catalisadores heterogêneos mais utilizados são enzimas, silicatos de titânio, compostos alcalino terrosos metálicos, resinas trocadoras aniônicas e guanidinas heterogenizadas em polímeros orgânicos. Entretanto, a reação catalisada por bases apresenta a vantagem de poder ser realizada à

temperatura ambiente e, mesmo assim, ser mais rápida que a transesterificação catalisada por ácidos, que necessita temperaturas elevadas.[5]

2.3.1.1 Uso de Catalisadores Alcalinos

Os catalisadores alcalinos são os mais usados uma vez que o processo é rápido e as condições reacionais são moderadas. Porém a sua utilização na transesterificação de óleos vegetais com alto índice de acidez produz sabão pela neutralização dos ácidos graxos no óleo e a saponificação do triglicerídeo. A formação de sabão (**Esquema 10**) é uma reação paralela indesejável, porque ela parcialmente consome o catalisador, diminui o rendimento do biodiesel e dificulta as etapas de separação e purificação, porque pode ocorrer a formação de emulsões.[5]



Esquema 10: Reação de saponificação

Na catálise alcalina, os catalisadores mais comumente usados são hidróxido de sódio, hidróxido de potássio, metóxido de sódio e metóxido de potássio e podem ser usados com metanol ou etanol assim como com qualquer tipo de óleo, refinado, bruto ou de fritura.[9,27]

Na **Tabela 6** estão apresentados os resultados obtidos por Aracil e colaboradores[5] para a transesterificação do óleo de girassol com diferentes catalisadores.

Tabela 6: Efeito do catalisador na pureza e no rendimento do biodiesel[5]

	Catalisador							
	NaOH		KOH		NaOMe		KOMe	
Biodiesel pureza (%)	99,70 99,75 99,72 99,65	99,71 ± 0,04	99,69 99,80 99,80 99,74	99,76 ± 0,05	99,70 99,69 99,72 99,75	99,72 ± 0,03	99,40 99,50 99,65 99,53	99,52 ± 0,10

Biodiesel Rendimento (%)	86,33 86,67 87,00 86,71	86,71 ± 0,28	91,67 91,67 91,33 92,00	91,67 ± 0,27	99,17 99,33 99,83 99,00	99,33 ± 0,36	98,33 98,50 98,33 98,67	98,46 ± 0,16

Temperatura = 65ºC, razão molar metanol:óleo de girassol = 6:1, catalisador = 1%, em peso.

Aracil[5] constatou que a evolução da concentração de ésteres metílicos na fase biodiesel pelo tempo, utilizando-se hidróxido de sódio, hidróxido de potássio, metóxido de sódio e metóxido de potássio é mostrada na **Figura 9**.

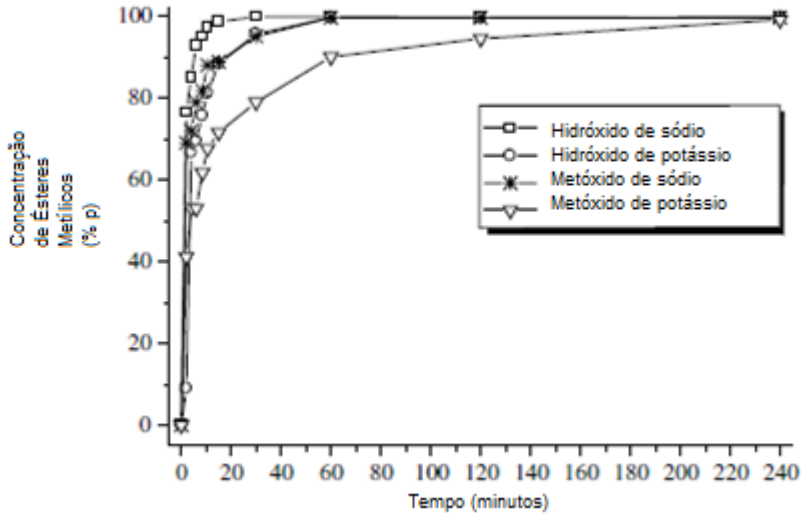


Figura 9: Mudança na concentração de ésteres metílicos durante a transesterificação[5]

Como pode ser observado, todas as reações de transesterificação ocorrem rapidamente e atingem perto de 100% de concentração de ésteres metílicos na fase biodiesel. Neste sentido, as reações que utilizam hidróxido de sódio ou de potássio são mais rápidas do que as reações com metóxido de sódio ou de potássio.[5]

Uma reação adicional foi realizada utilizando 1,5%, em peso, de hidróxido de potássio. A média aritmética dos resultados foi comparada com as correspondentes para a reação com 1% de hidróxido de sódio na **Figura 10**. A velocidade da reação é ligeiramente maior quando é utilizado hidróxido de potássio. Porém, após 10 minutos, a concentração de ésteres metílicos obtidos é praticamente a mesma para ambos os casos.[5]

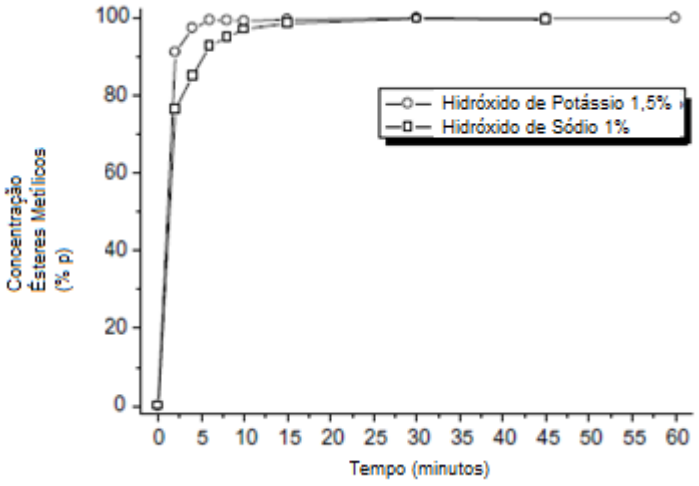


Figura 10: Evolução da concentração de ésteres metílicos durante a transesterificação[5]

O rendimento do biodiesel após a separação e purificação foi maior que 98% para os catalisadores metóxidos, porque as perdas devido a saponificação dos triglicerídeos e a dissolução dos ésteres metílicos em glicerol são mínimas. Entretanto, estes catalisadores são mais caros e também mais difíceis de manipular, uma vez que eles são muito higroscópicos. Já para os hidróxidos de sódio e de potássio o rendimento foi menor, 85,9 e 91,6% respectivamente.[5]

A reação de transesterificação do óleo de colza foi estudada por Karaosmanoglu[28]. Foi realizada utilizando-se uma razão molar de 6:1 metanol:óleo, 65ºC, 38 minutos de reação e 1,6%, em peso, de catalisador (NaOH). Os métodos testados foram: 1) lavagem com água destilada quente; 2) dissolução em éter de petróleo e 3) neutralização com H_2SO_4 (1:1).

A reação foi investigada etapa por etapa. A evolução da composição do produto de esterificação com o tempo é mostrada na **Figura 11**.[28]

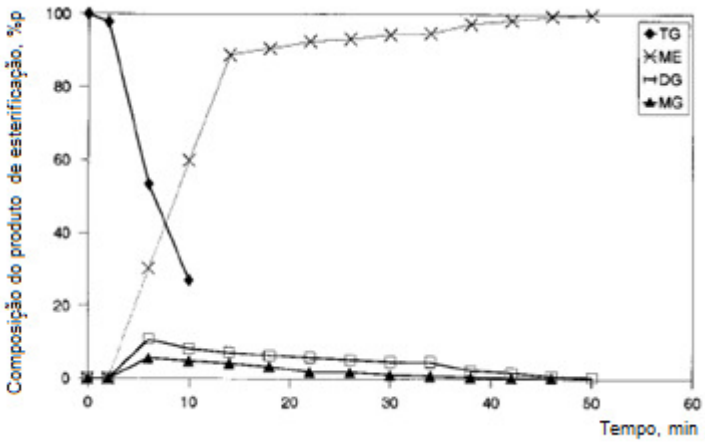


Figura 11: Mudança na composição do produto da esterificação com o tempo[28]

Uma comparação entre os três métodos investigados está apresentada na **Tabela 7**. A lavagem com água destilada quente foi testada em três temperaturas diferentes (50, 65 e 80ºC). A lavagem com água destilada e éter de petróleo foi realizada colocando-se no funil de separação o éter de petróleo (volume igual ao da fase éster) e água destilada (volume igual ao dobro da fase éster), o pH da solução foi então ajustado a 7 através da adição de ácido acético. A neutralização com ácido sulfúrico foi testada também como método de purificação do biodiesel. Foi aplicada de duas formas diferentes usando-se o catalisador em fase sólida ou em solução com metanol.[28]

Tabela 7: Transesterificação do óleo de colza – Influência do tratamento (três métodos de refino diferentes) [28]

		Características do Biodiesel	
Método de Refino	Rendimento do Refino (%)	Água (%,p)	IA (mg KOH/g)
Lavagem com água destilada quente			
Água a 50ºC	84,20	0,07	0,47
Água a 65ºC	80,00	0,13	0,50
Água a 80ºC	79,50	0,16	0,57
Dissolução em éter de petróleo e lavagem com água destilada	82,60	0,14	0,78
Neutralização com ácido sulfúrico			
Catalisador na forma sólida	81,20	0,19	0,58
Catalisador dissolvido em metanol	80,90	0,22	6,08

A lavagem com água destilada a 50ºC foi escolhida como melhor processo de refino. Neste método, o rendimento do refino, quantidade de água e índice de acidez do biodiesel foram de 86,3%, 0,095% (em peso) e 0,40, respectivamente. A pureza do biodiesel obtido ficou em torno de 99%.[28]

Na **Tabela 8** estão relacionados alguns trabalhos envolvendo o uso de catalisadores alcalinos convencionais na transesterificação de óleos vegetais, encontrados na literatura recente.[23-31] Pode-se observar que em alguns casos também foi estudada a utilização de co-solventes com a finalidade de aumentar a interação entre as fases óleo e álcool, que são imiscíveis. O aumento da solubilidade do óleo no álcool visa incrementar a conversão em ésteres etílicos/metílicos de ácidos graxos. Outros parâmetros também avaliados na literatura foram: tipo de álcool, quantidade de catalisador, tempo de reação, temperatura de reação e razão molar álcool/óleo.

Tabela 8: Estudos com catalisadores alcalinos homogêneos encontrados na literatura recente

Óleo	Catalisador; % (em massa)	Álcool	Razão Molar	Temp. (ºC)	Tempo (min)	Rend (%, em massa)	Ref
Girassol/Canola	KOH; 0,5	Etanol / THF	25:1	23	30	98,1	24
Girassol/Canola	KOH; 1,0	Etanol / THF	25:1	23	30	98,7	24
Girassol/Canola	KOH; 1,4	Etanol / THF	25:1	23	30	98,5	24
Brassica carinata	KOH; 1,2-1,5	Metanol	6:1	25	60	96,04	29
Pongamia pinnata	KOH; 1,0	Metanol	10:1	60	90	92	29
Pongamia pinnata	KOH; 1,0	Metanol / THF	10:1	60	90	95	30
Milkweed	NaOMe; 1,0	Metanol	6:1	60	60	99	31
Girassol	KOH; 1,5	Metanol	6:1	25	60	97,59	32
Rapeseed	KOH; 1,5	Metanol	6:1	25	60	97,55	32
Brassica carinata	KOH; 1,5	Metanol	6:1	25	60	96,23	32
Girassol high oleic	KOH; 1,5	Metanol	6:1	25	60	97,24	32
Óleo de fritura	KOH; 1,5	Metanol	6:1	25	60	96,50	32
Karanja oil	KOH; 1,0	Metanol	6:1	65	180	97-98	33
Café[a]	NaOMe; 1,0	Metanol	6:1	55	60	60,4	34
Café[a]	NaOMe; 1,0	Etanol	6:1	60	60	64,2	34
Café[b]	NaOMe; 1,0	Metanol	6:1	55	60	71,0	34
Café[b]	NaOMe; 1,0	Etanol	6:1	60	60	71,1	34
Karanja	NaOH; 0,5	Metanol	9:1	45	30	89,5	35
Palma	KOH; 1,0	Etanol	5:1	60	120	96	36

[a] saudável
[b] defeituoso

Embora a transesterificação via catálise alcalina forneça altas conversões de triglicerídeos aos seus correspondentes ésteres metílicos em pequenos tempos reacionais, a reação tem várias desvantagens: a recuperação do glicerol é difícil, o catalisador ácido ou alcalino deve ser removido do produto, o efluente alcalino requer tratamento e os ácidos graxos e a água interferem na reação.[19]

2.3.1.2 Uso de Catalisador Ácido

A transesterificação via catálise ácida é muito mais lenta que via catálise alcalina e também necessita de condições de temperatura e pressão mais extremas.[5]

A catálise ácida é o segundo método mais utilizado para a produção de biodiesel. Os ácidos mais utilizados são: ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido clorídrico e BF_3. [4,5,9,11,25]

A transesterificação do resíduo do óleo da semente de palma via catálise ácida foi estudada por Obibuzor e colaboradores[37]. As condições utilizadas foram as seguintes: 400g de óleo (0,2816 mol), temperatura de 68ºC, agitação, 316,8g de metanol (9,9mol) misturado com 15mL de ácido sulfúrico (6,86% em peso com relação ao óleo) e 12h de reação. Os produtos purificados apresentaram aproximadamente 97% de ésteres.

Dubé e colaboradores[38] estudaram o efeito da agitação no sistema bifásico para a transesterificação via catálise ácida do óleo de canola em uma e duas fases. Todos os experimentos foram realizados a temperatura ambiente por 24h. A mistura reacional tem uma razão molar metanol:óleo de 6:1. A massa de óleo usada foi de 10g e 3% em peso, em relação ao óleo, de catalisador (H_2SO_4).

Os resultados estão apresentados na **Figura 12** para três condições experimentais: reação em duas fases sem agitação, reação em duas fases com agitação e reação em fase única com agitação e indicam que a agitação apresenta um efeito significativo no rendimento da reação.[38]

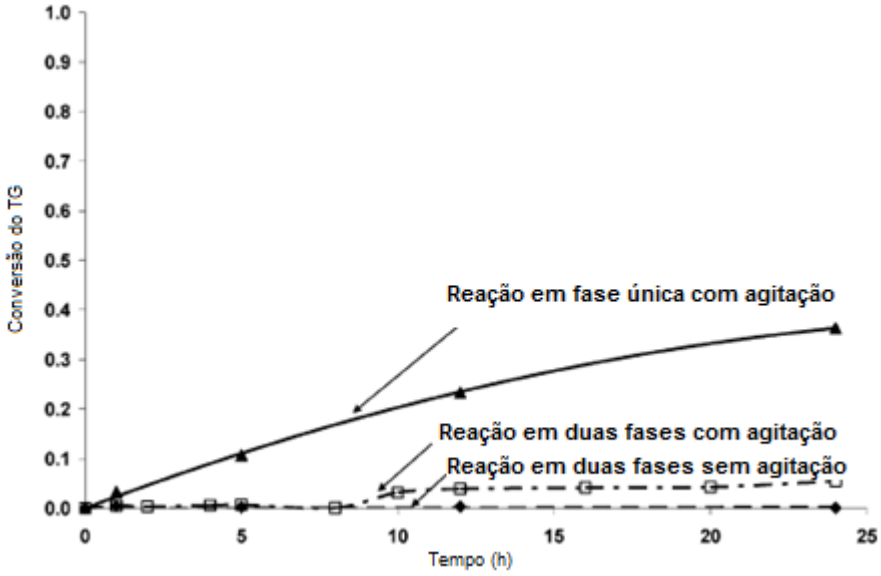


Figura 12: Conversão parcial do triglicerídeo versus tempo, com 3% de H_2SO_4.[38]

A transesterificação do óleo de jojoba com metanol foi realizada através de dois métodos: (a) catálise ácida, com cloreto de acetila e metanol para produzir HCl anidro. A conversão do óleo foi 97% e o rendimento do produto isolado foi de 97% também. Porém, o principal inconveniente deste método é a purificação do produto, que demanda tempo e requer o uso de uma grande quantidade de éter de petróleo para extrair a fase aquosa, e a formação de emulsões devido aos sabões formados na etapa de neutralização, que dificultam a separação de fases. (b) foi testado um catalisador básico, metóxido de sódio (1% em relação ao óleo), preparado a partir de sódio metálico e metanol. Porém, apenas 90% da mistura pode ser isolada, provavelmente devido a absorção de alguns componentes polares no sulfato de sódio usado para secar a mistura após a neutralização.[6]

2.3.1.3 Catálise com Ácido de Lewis

A síntese de biodiesel com ácido de Lewis foi estudada por Santacesaria e colaboradores.[39] Foram testados como catalisadores os acetatos e os estearatos sintéticos dos seguintes metais: Ca, Ba, Mg, Cd, Mn, Pb, Zn, Co e Ni. Foi constatado que cátions bivalentes são catalisadores tanto para a reação de esterificação quanto para a reação de transesterificação. Os estearatos apresentaram melhor

desempenho catalítico dos que os acetatos devido a sua alta solubilidade no óleo. Foi obtido um rendimento de ésteres metílicos de ácidos graxos de 96% em um tempo de reação de 200min.

A síntese dos estearatos metálicos foi realizada em um reator de vidro com agitação magnética a uma temperatura de 180ºC. As reações foram realizadas introduzindo-se o acetato metálico e o ácido esteárico em quantidade estequiométrica. A conversão obtida nas sínteses realizadas, está representada na **Tabela 9**.[39]

Tabela 9: Conversões obtidas na síntese dos estearatos[39]

	Estearatos	Conversão (%)
1	$Ba(OOC(CH_2)_{16}CH_3)_2$	73
2	$Ca(OOC(CH_2)_{16}CH_3)_2$	73
3	$Mg(OOC(CH_2)_{16}CH_3)_2$	72
4	$Cd(OOC(CH_2)_{16}CH_3)_2$	89
5	$Mn(OOC(CH_2)_{16}CH_3)_2$	62
6	$Pb(OOC(CH_2)_{16}CH_3)_2$	58
7	$Zn(OOC(CH_2)_{16}CH_3)_2$	64
8	$Co(OOC(CH_2)_{16}CH_3)_2$	81
9	$Ni(OOC(CH_2)_{16}CH_3)_2$	66

Primeiramente, um estudo catalítico dos diferentes acetatos metálicos na transesterificação de óleo de soja neutro a uma faixa de temperatura de 200ºC foi realizado. Todos os acetatos considerados exceto o acetato de níquel apresentaram atividade catalítica. A atividade dos acetatos metálicos testados na reação de transesterificação é provavelmente relacionada à acidez de Lewis do metal. [39]

2.3.1.4 Catalisadores Heterogêneos

Os catalisadores homogêneos, embora efetivos, levam a sérios problemas de contaminação que tornam essenciais os protocolos de separação e purificação. Um catalisador sólido apropriado pode ser facilmente incorporado dentro de um reator contínuo de leito fixo, simplificando a separação e purificação dos produtos reduzindo a geração de resíduos.[12]

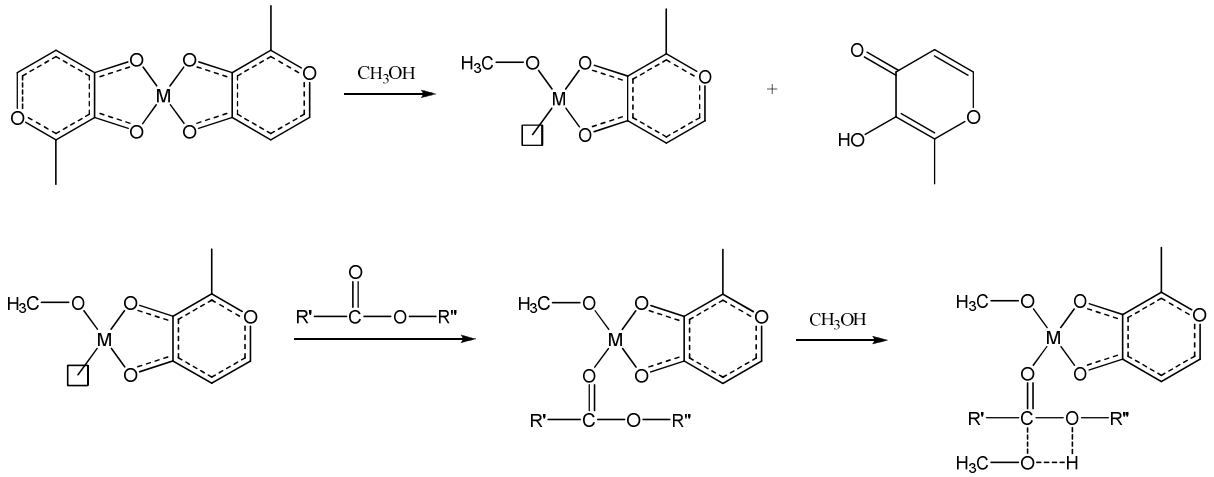
Os catalisadores heterogêneos incluem enzimas, silicatos de titânio, compostos alcalino terrosos metálicos, resinas trocadoras aniônicas e guanidinas heterogenizadas em polímeros orgânicos. O uso de catalisadores heterogêneos simplifica as etapas de refino do produto. Os catalisadores heterogêneos também não produzem sabão através da neutralização dos ácidos graxos livres. Entretanto, a reação com catálise heterogênea também requer condições extremas, enquanto a produção de ésteres metílicos e o tempo de reação continuam desfavoráveis quando comparados aos catalisadores alcalinos.[5]

Uma grande variedade de catalisadores como zeolitas, hidrotalcitas, óxidos e γ-alumina foram estudados para a transesterificação catalítica de óleos vegetais. A maioria destes catalisadores são álcalis ou óxidos alcalinos sustentados em suportes com grande área superficial. Geralmente, catalisadores básicos sólidos são mais ativos que catalisadores ácidos sólidos. Tanto os catalisadores sólidos ácidos e básicos apresentam vantagens e desvantagens na reação de transesterificação. CaO, usado como catalisador básico solido, possui algumas vantagens como longo tempo de vida do catalisador, alta atividade e requerimento de condições brandas de reação. A taxa de reação, porém, é baixa. Ácidos sólidos, como Nafion NR50 e zircônia sulfatada catalisam eficientemente a reação de transesterificação para a produção de biodiesel devido a presença de suficientes sítios ácidos fortes. Entre os catalisadores sólidos, o Nafion apresenta maior seletividade para a produção de ésteres metílicos e glicerol devido a sua força ácida significativa. Porém, ele tem a desvantagem de seu alto custo e menor atividade comparada aos ácidos líquidos.[20]

Xie e Li[40] reportaram a transesterificação do óleo de soja usando como catalisador Zn/I_2. A maior conversão de 96% foi obtida nas condições ótimas da reação. As condições reacionais foram as seguintes: razão molar metanol:óleo de 42:1, concentração de catalisador 5% de Zn e 5% de I_2, temperatura de reação 338K, sem co-solvente e tempo de reação 26h.

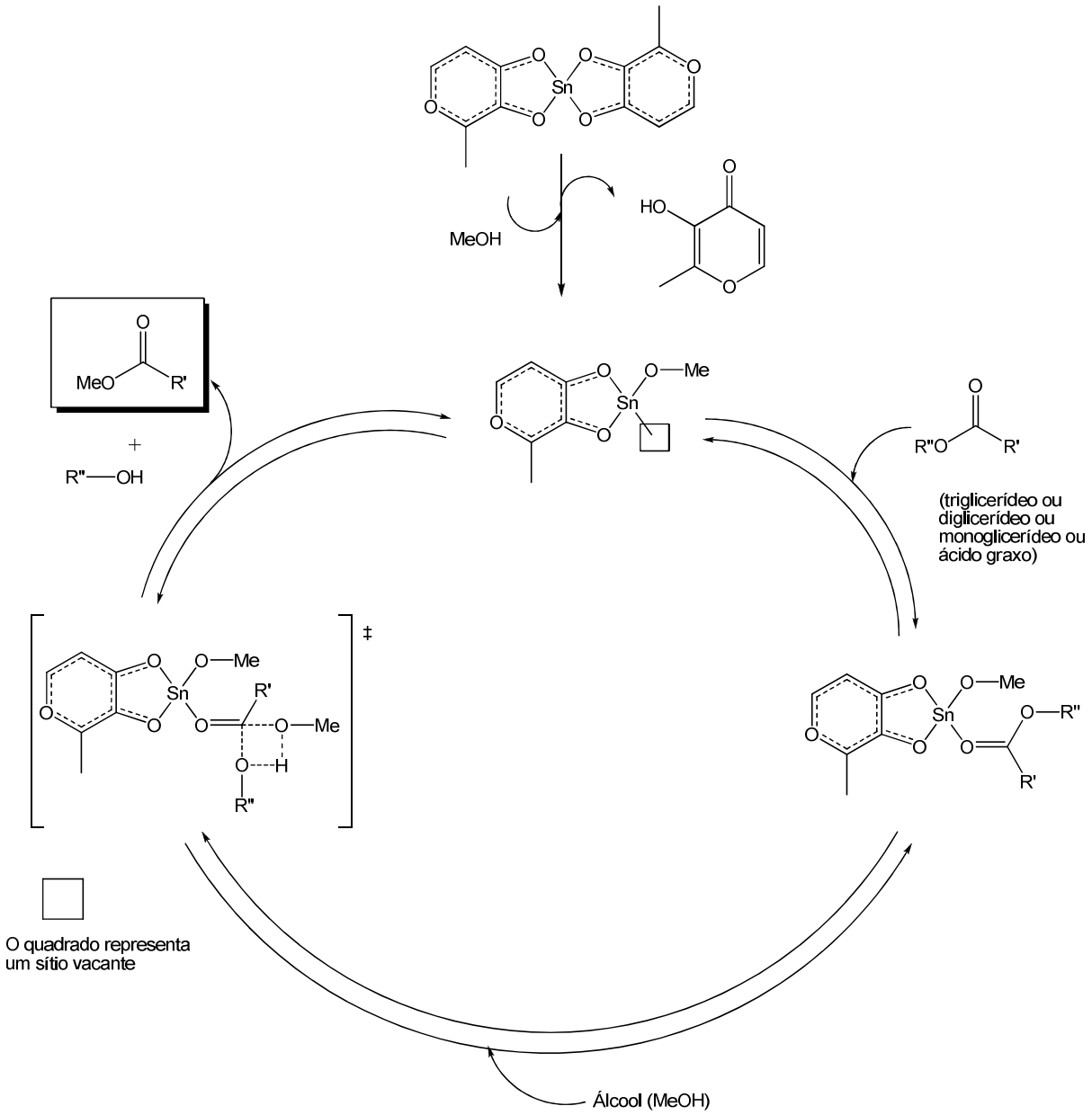
Suarez e colaboradores[41] reportam o uso de complexos metálicos como catalisadores na transesterificação de óleos vegetais brasileiros. Foram testados como catalisadores: [Sn(3-hidróxi-2-metil-4-pirona)$_2$(H_2O)$_2$], [Pb(3-hidróxi-2-metil-4-pirona)$_2$(H_2O)$_2$] e [Zn(3-hidróxi-2-metil-4-pirona)$_2$(H_2O)$_2$]. A metanólise de óleos nativos brasileiros como: Andiroba, Babaçu, Cumaru, Palma, Piqui e Soja assim como a alcoólise do óleo de soja com diversos alcoóis (etanol, propanol, iso-propanol, *n*-butanol, *terc*-butanol e ciclo-hexanol) foram testados.

Foi constatado que os complexos pirona de diferentes metais são ativos para a reação de transesterificação de diferentes óleos, usando diferentes alcoóis. Foi proposto também um mecanismo para a alcoólise de óleos vegetais usando complexos metálicos de pirona divalente. O mecanismo para a reação de transesterificação assistida por complexos metálicos divalentes foi largamente estudado para a poliesterificação e acredita-se que estes complexos atuam nestas reações como ácidos de Lewis. A carbonila do éster se coordena a um sítio vacante na espécie cataliticamente ativa. Esta coordenação aumenta a polarização da carbonila aumentando a nucleofilicidade do álcool, o que provavelmente ocorre via intermediário tetraédrico. Suarez e colaboradores acreditam que a alcoólise do óleo vegetal usando complexos de pirona divalentes seguem o mecanismo proposto no **Esquema 11**.



Esquema 11: Mecanismo para a alcoólise de óleos vegetais usando complexos metálicos de pirona divalente[41]

A síntese de biodiesel a partir de óleos vegetais também foi realizada utilizando o complexo [Sn(3-hidroxi-2-metil-4-pirona)$_2$(H_2O)$_2$] imobilizado no líquido iônico 1-*n*-butil-3-metilimidazolium-indato (BMI•$InCl_4$), que forma um efetivo sistema catalítico bifásico. O ciclo catalítico proposto para a transesterificação está representado no **Esquema 12**. Assumindo que o catalisador atua como ácido de Lewis durante a catálise.[42]



Esquema 12: Ciclo catalítico proposto para a transesterificação.[42]

Materiais de sílica funcionalizada com ácido propilsulfônico foram sintetizados usando a técnica de co-condensação. O desempenho catalítico do material resultante foi avaliada na esterificação dos ácidos graxos livres no sebo bovino como etapa de pré-tratamento para a produção do alquil éster. A introdução de grupos hidrofóbicos na sílica funcionalizada com ácido polisulfônico aumentou significativamente a performance catalítica do mesmo.[43]

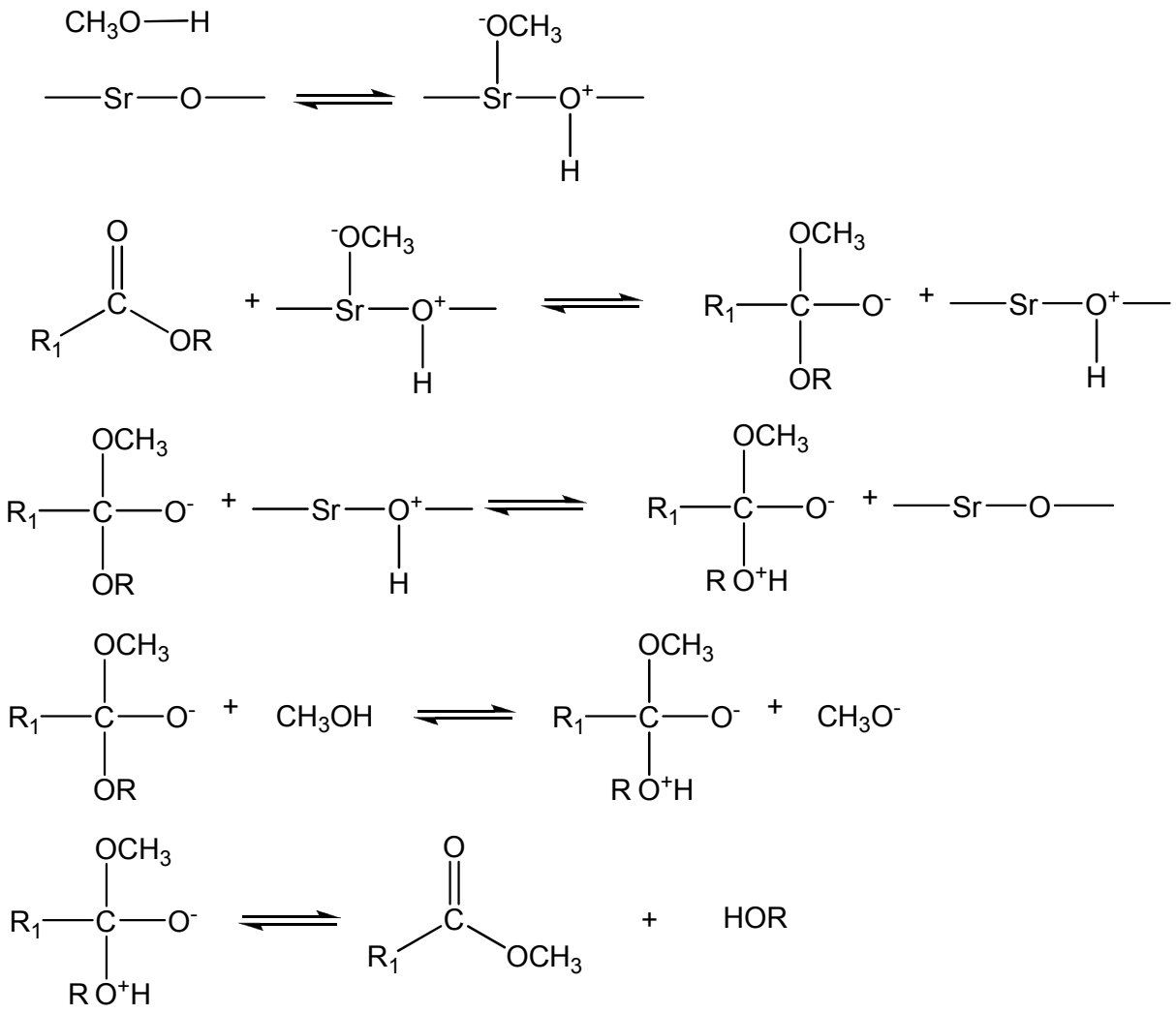
A razão molar e a quantidade de catalisador foram calculadas com relação aos ácidos graxos presentes no sebo, 20:1 álcool:ácido graxo livre, 10% em peso de catalisador, temperatura de reação 120ºC e agitação de 350rpm.[43]

Um catalisador em base sólida de Mg-Al hidrotalcitas calcinadas foi desenvolvido por Xie e colaboradores.[44] A reação foi realizada em refluxo de metanol, com uma razão molar óleo de soja:álcool de 15:1, tempo de reação de 9h e 7,5% de catalisador, em peso com relação ao óleo. A conversão do óleo foi de 67%. A hidrotalcita calcinada com razão de Mg/Al de 3,0 derivada da calcinação a 773K foi definida como o melhor catalisador, que apresenta a maior basicidade e a melhor atividade catalítica para esta reação.

Furuta e colaboradores[45] testaram catalisadores amorfos de zircônia para a produção de biodiesel em um reator de leito fixo. Os catalisadores de titânio e alumínio ligados a zircônia são promissores para a produção de biodiesel de óleo de soja devido a sua alta performance, com 95% de conversão.

A produção de biodiesel a partir do óleo de soja também foi testada utilizando como catalisador iodeto de potássio suportado em alumina. As condições utilizadas para a reação foram as seguintes: 16g de óleo de soja (18,3 mmol), razão molar metanol:óleo 15:1, 2,5% de catalisador, tempo de reação de 8h e agitação vigorosa. A melhor conversão obtida foi de 96%.[46]

O uso de SrO para a catálise da transesterificação do óleo de soja foi testado. O mecanismo para esta reação também foi proposto e está representado no **Esquema 13**. O rendimento do biodiesel produzido com SrO como catalisador é superior a 95% a temperaturas abaixo de 70ºC com 30min. O SrO tem longo ciclo de vida como catalisador e pode manter sua atividade mesmo depois de ser usado repetidamente por 10 ciclos. As condições ótimas da reação foram razão molar metanol:óleo 12:1 e 3% de catalisador.[47]



Esquema 13: Mecanismo para a transesterificação de triglicerídeo empregando o catalisador heterogêneo SrO[47]

Gandía e colaboradores[48] estudaram a síntese de biodiesel com catalisador NaOH/alumina e compararam sua atividade com o catalisador homogêneo NaOH. Foi constatado que no caso do NaOH homogêneo, a velocidade inicial da reação é controlada pela razão catalisador/metanol. Do outro lado, a seletividade do NaOH homogêneo para os produtos depende principalmente da razão metanol/óleo e não é afetada pela concentração do catalisador. Para o catalisador heterogêneo de NaOH foi constatado que a sua performance é muito dependente da razão molar metanol/óleo.

O preparo de um catalisador derivado da D-glicose para a produção de biodiesel foi reportada. A reação utilizada para testar a sua eficiência foi a esterificação do ácido oléico (10mmol) com metanol (100mmol) a 80ºC. O

catalisador mostrou grande eficiência apresentando um rendimento superior a 95% após 5h de reação, como mostrado na **Figura 13**.[49]

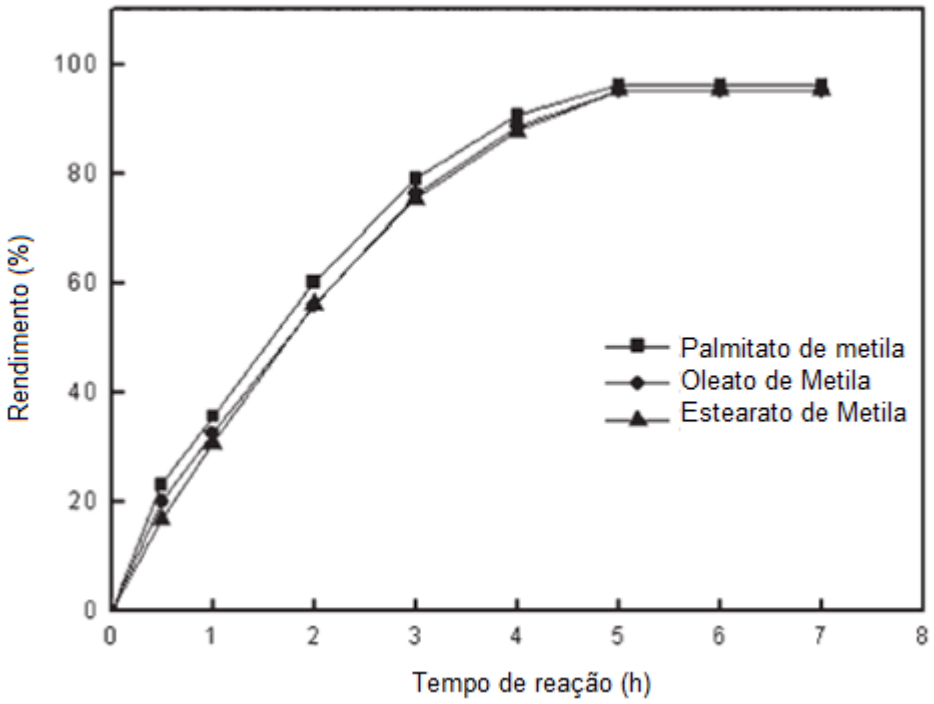


Figura 13: Esterificação de ácidos graxos com metanol, catalisada por derivados de D-glicose[49]

Toda e colaboradores[50] descrevem o preparo de um catalisador a partir de D-glicose. Este catalisador é reciclável e sua atividade é maior do que a de outros catalisadores ácidos sólidos testados para a produção de biodiesel.

A produção de biodiesel utilizando um reator de membrana foi estudada por Dubé e colaboradores.[51] A transesterificação do óleo de canola foi realizada via catálise alcalina e catálise ácida. As reações foram realizadas em um reator de membrana no modo semi-batelada a 60, 65 e 70ºC e a diferentes concentrações de catalisador e taxas de alimentação. O aumento na temperatura, concentração de catalisador e taxa de alimentação aumenta significativamente a conversão do óleo em biodiesel.

Um dos principais inconvenientes na transesterificação de óleos vegetais é a sua imiscibilidade no álcool. Porém, na operação do reator de membrana, a formação de um sistema de duas fases é exatamente o necessário. O princípio operacional do reator de membrana está demonstrado na **Figura 14**.

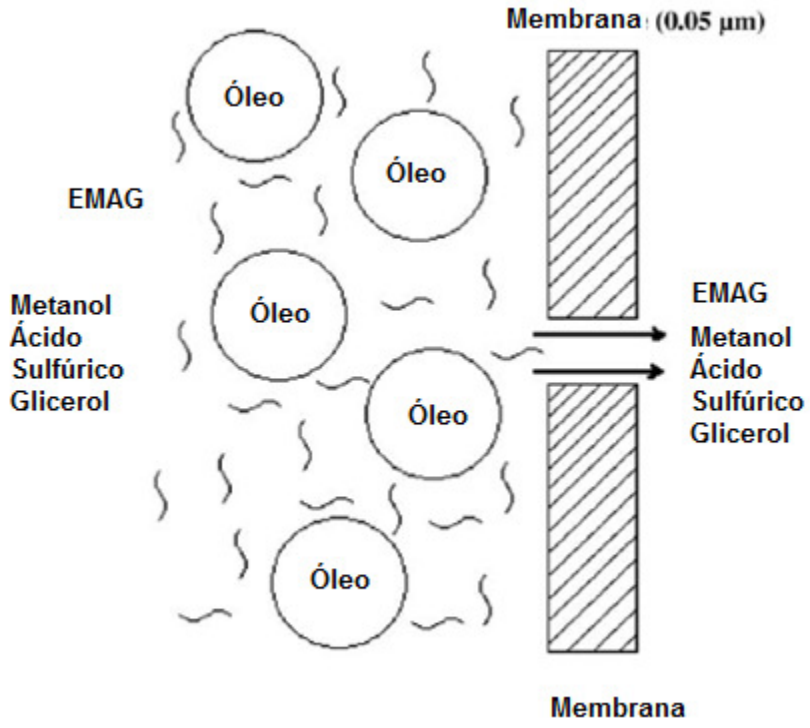


Figura 14: Separação do óleo do éster metílico de ácido graxo por uma membrana de separação[51]

A transesterificação do óleo de soja com etanol foi estudada usando catalisador sólido ácido a 60ºC e pressão atmosférica. Foram usadas como catalisadores membranas de Nafion, resinas trocadoras de íons e membranas de poli (vinil álcool) contendo grupos sulfônicos. A membrana de poli (vinil álcool) modificada com ácido sulfosucínico foi o catalisador mais ativo.[52]

O uso de diversos sólidos ácidos e básicos, tais como ZrO_2, ZnO, SO_4^{2-}/SnO_2, SO_4^{2-}/ZrO_2, KNO_3/KL e KNO_3/ ZrO_2 foram utilizados como catalisadores heterogêneos para a transesterificação do óleo de palma e óleo de coco com metanol. Foi encontrado que ZnO e SO_4^{2-}/ZrO_2 exibiram a maior atividade catalítica para a transesterificação dos dois óleos. No caso do SO_4^{2-}/ZrO_2 apenas 1% deste catalisador sólido ácido foi necessário para catalisar a reação, e resultou em conversão superior a 90%.[53]

O catalisador KF/Al_2O_3 foi preparado pelo método de impregnação. A sua performance catalítica foi avaliada na transesterificação do óleo de palma com metanol. O efeito da razão de carga de KF a Al_2O_3, razão molar metanol/óleo,

quantidade de catalisador, tempo de reação e a temperatura na conversão dos produtos foi investigada. A atividade catalítica foi examinada em relação as propriedades físico-químicas do catalisador. Nas condições ótimas, quando a carga de KF em Al_2O_3 foi 0,331 (p/p), a razão molar metanol/óleo 12:1, a quantidade de KF/ Al_2O_3 foi de 4%, a temperatura de reação de 65ºC e 3h de reação, a conversão de ésteres atingiu seu maior valor, 90%.[54]

Casanave e colaboradores[55] fizeram uma comparação entre a transesterificação utilizando catalisadores homogêneos convencionais e a transesterificação utilizando novos catalisadores heterogêneos. O processo não requer nem recuperação do catalisador nem etapas de tratamento aquoso; a etapa de purificação dos produtos é muito mais simples e altos rendimentos de ésteres metílicos são obtidos. O catalisador utilizado consiste numa mistura de óxido de zinco e alumínio, que promoveu a reação de transesterificação sem perda de catalisador. A reação é realizada a temperatura e pressão superiores as usadas na catálise homogênea, com excesso de metanol.

Nas **Tabelas 10 e 11** estão apresentadas as principais características do biodiesel e da glicerina obtidas via catálise heterogênea.[55]

Tabela 10: Principais características do biodiesel obtido com catalisador heterogêneo.[55]

	Biodiesel Reator 1	Biodiesel Reator 2	Especificações Européias
Composição mássica (%)			
Ésteres metílicos	94,1	98,3	>96,5
Monoglicerídeos	2,0	0,5	<0,8
Diglicerídeos	1,1	0,1	<0,2
Triglicerideos	1,6	0,1	<0,2
Glicerol livre	-	-	<0,02
Quantidade de metal (mg/Kg)			
Grupo I (Na + K)	<2	<2	<5
Grupo II (Ca + Mg)	<2	<2	<5
Zn	<1	<1	-
Fósforo (mg/Kg)	<10	<10	<10
Índice de Acidez (mgKOH/g)	<0,3	<0,3	<0,5

Tabela 11: Principais características da glicerina obtida com catalisador heterogêneo[55]

	Método	
Quantidade de glicerol (%, p)	BS 5711-3	>98,0
Gravidade especifica 25ºC (kg/m^3)	ISO 3675	1264
Índice de Refração 20ºC	ASTM D1747	1,4735
Acidez (mg KOH/g)	EN 14104	0,1
Cinza (%, p)	ISO 6245	-
Cloretos (mg/Kg)	EP5.0	<10
Compostos halogenados (mg/Kg)	EP5.0	<10
Metais pesados (mg/Kg)	ASTM D4951	-
Arsênico (mg/Kg)	ISO 11969 D18	<0,1

Na **Tabela 12**, estão relacionados alguns trabalhos encontrados na literatura recente que abordam o uso de catalisadores heterogêneos na síntese de biodiesel.

Tabela 12: Catalisadores heterogêneos utilizados na transesterificação de triglicerídeos

Óleo	Catalisador; % (em massa)	Álcool	Razão Molar	Temp. (ºC)	Tempo	Rend (%, em massa)	Ref
Pongamia pinnata	Hβ-Zeolite; 10	Metanol	10:1	120	24h	59	30
Pongamia pinnata	Montmorillonite K-10; 10	Metanol	10:1	120	24h	47	30
Pongamia pinnata	ZnO; 10	Metanol	10:1	120	24h	83	30
Soja	La/β-zeolita	Metanol	14,5:1	160	4h	48,9	23
Girassol	NaOH/γ-alumina	Metanol	6:1	150	24h	82	56
Algodão	Mg-Al-CO_3	Metanol	6:1	200	10h	85	57
Soja	ETS-10	Metanol	6:1	120	24h	94,6	58
Girassol	CaO/SBA-14	Metanol	12:1	160	5h	95	59
Soja	Dibutiltin dilaurate; 1,0	Metanol	4:1	80	6h	25,8	60
Soja	Di-n-butil-oxo-stannane; 1,0	Metanol	4:1	80	6h	11,0	60
Soja	Ácido butilestanóico; 1,0	Metanol	4:1	80	6h	4,2	60

2.3.1.5 Lipases

As lipases são enzimas usadas para catalisar algumas reações como a hidrólise do glicerol, alcoólise e acidólise, mas foi descoberto que elas podem ser usadas como catalisadores para as reações de transesterificação e esterificação também.[11]

A cinética para a transesterificação do triglicerídeo com metanol, catalisado pela lipase Ryzapus aryzae parece estar de acordo com o mecanismo de reação sucessiva. Triglicerídeos e glicerídeos parciais são primeiramente hidrolisados pelas lipases a glicerídeos parciais e ácidos graxos livres, respectivamente, depois do que os ésteres metílicos são sintetizados a partir dos ácidos graxos livres e metanol. Isto sugere que, diferente do caso da metanólise catalisada por bases, os ácidos graxos presentes em óleos usados podem ser facilmente convertidos a ésteres metílicos.[19]

Tanto as lipases extracelulares quanto as intracelulares podem efetivamente catalisar a transesterificação dos triglicerídeos tanto em sistema aquoso quanto não aquoso, e assim como demonstrado na **Tabela 15**, os métodos de transesterificação enzimática podem solucionar os problemas mencionados anteriormente. Particularmente, pode ser observado que o glicerol pode ser facilmente recuperado sem nenhum processo complexo, e também aquele ácido graxo presente em óleos usados e gorduras pode ser completamente convertido a ésteres metílicos.[19]

Tabela 13: Comparação entre métodos catalisados por bases e por lípases para a produção de biodiesel[19]

	Processo alcalino	Processo com lipase
Temperatura de reação	60-70ºC	30-40ºC
Ácidos graxos na matéria-prima	Produtos saponificados	Ésteres metílicos
Água na matéria-prima	Interferem na reação	Nenhuma influência
Rendimento dos ésteres metílicos	Normal	Alto
Recuperação do glicerol	Difícil	Fácil
Purificação dos ésteres metílicos	Repetidas lavagens	Nenhuma
Custo de produção do catalisador	Barato	Relativamente caro

Vários tipos de álcoois – primário, secundário e cadeias lineares e ramificadas podem ser empregados na transesterificação usando lípases como catalisadores.[19]

A bioconversão pode ser realizada usando enzimas extracelulares ou intracelulares, mas enzimas extracelulares requerem purificação através de procedimentos que podem ser muito complexos para o uso prático. Além disso, as enzimas recuperadas através destas operações geralmente são instáveis e caras.[19]

Para utilizar-se estas células como biocatalisadores em uma forma conveniente, as células devem ser imobilizadas de forma que se pareçam com catalisadores em fase sólida usados convencionalmente em reações de síntese.

Entre vários métodos de imobilização, uma técnica que usa suporte de partículas de biomassa porosa (BSPs), tem várias vantagens sobre os outros métodos em termos de aplicação industrial: (i) nenhum aditivo químico é necessário; (ii) não é necessária pré produção das células; (iii) as partículas são reutilizáveis. Devido a essas vantagens, a técnica BSP tem sido amplamente aplicada em uma grande variedade de sistemas.[19]

Na **Figura 15**, os processos de produção das lípases extracelulares e intracelulares são comparados.[19]

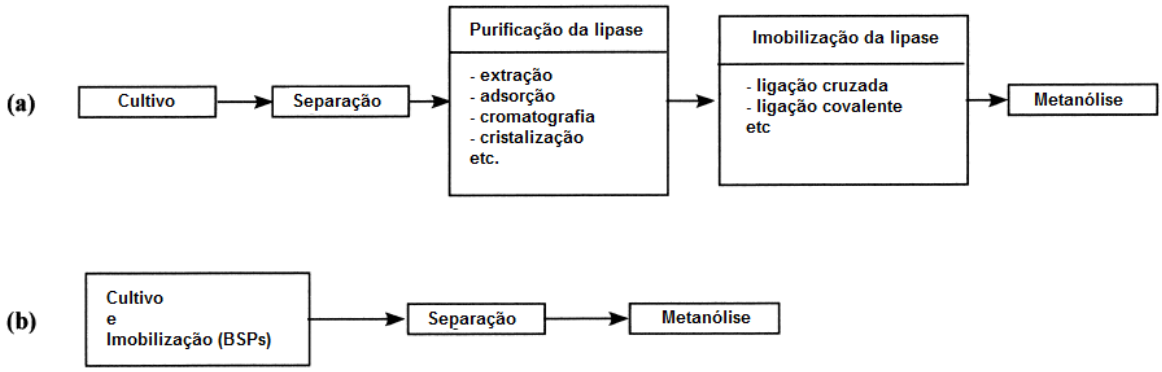


Figura 15: Comparação dos processos de produção de lípase para metanólise com lípase extracelular (a) e intracelular (b). [19]

Na **Figura 17**, um diagrama de fluxo comparativo para produção de biodiesel através de catálise alcalina e lipase são apresentados. O último processo é mais simples já que a recuperação do metanol não reagido e do efluente são desnecessários. Apenas uma pequena concentração é necessária para recuperar o glicerol.[19]

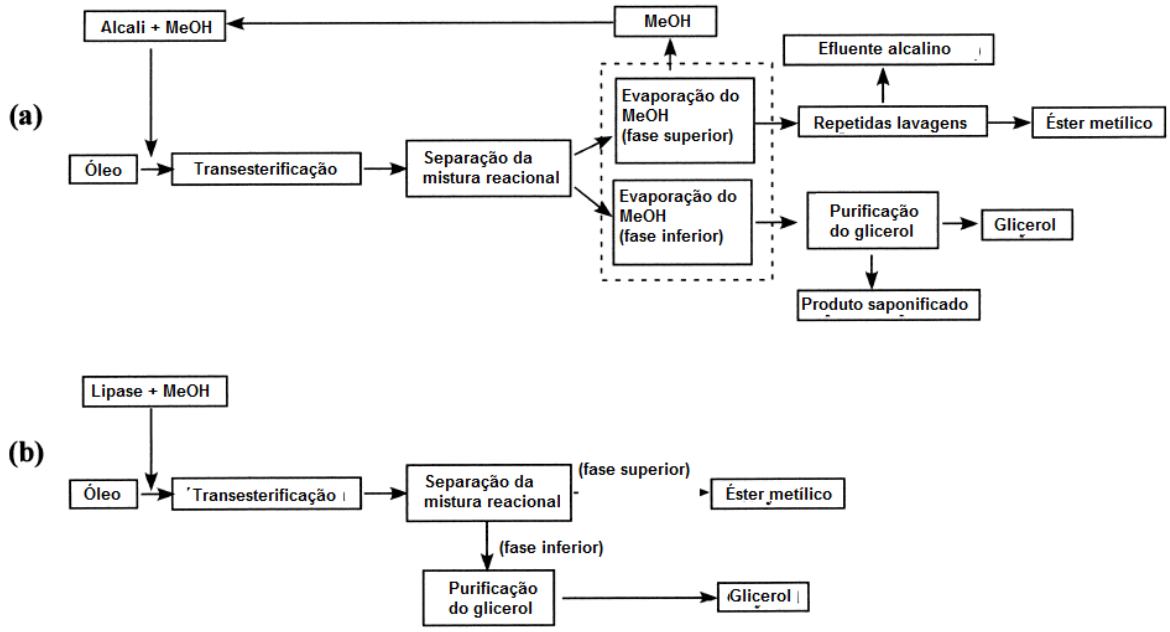


Figura 16: Diagrama de fluxo comparando a produção de biodiesel usando processos de catálise alcalina (a) e por lipase (b) [19]

Uma nova rota enzimática para a produção de biodiesel a partir de fontes renováveis em um meio livre de solventes foi desenvolvida por Liu e colaboradores[61]. A reação de transesterificação foi realizada a 40ºC, 30% de lipase com relação ao peso do óleo e razão molar acetato de metila:óleo de 12:1.

Diferentes lipases foram testadas para a produção de biodiesel usando-se acetato de metila como aceptor acila (**Figura 17**), sendo atingido o maior rendimento, 90%, utilizando-se Novozym 435. As outras duas lípases apresentaram rendimentos de ésteres metílicos relativamente baixos.[61]

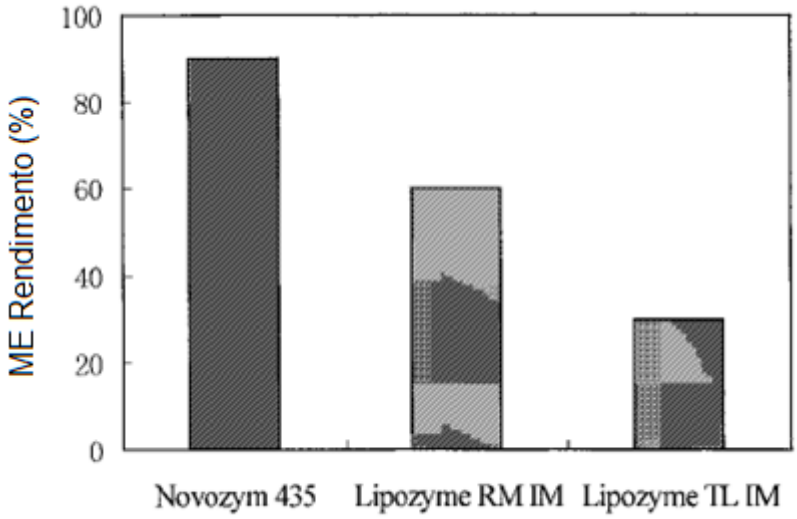


Figura 17: Estudo da lípase para produção de biodiesel. [61]

O efeito da razão de substrato na produção de biodiesel foi investigado (**Figura 18**). O maior rendimento de éster metílico (92%) foi obtido a uma razão molar de 12:1 acetato de metila:óleo.[61]

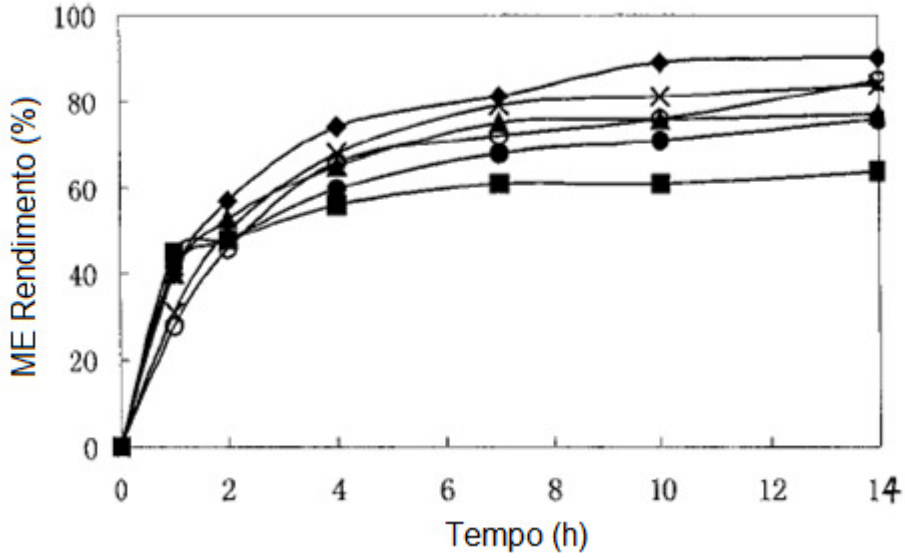


Figura 18: Efeito da razão do substrato de metil acetato para óleo. Condições reacionais: 40ºC, 150 rpm, 30% Novozym 435 com relação ao peso do óleo. Razão molar acetato de metila/óleo: 6:1 (■), 8:1 (●), 10:1 (▲), 12:1 (♦), 16:1 (X), 24:1 (□).[61]

O efeito da quantidade de enzima na produção do biodiesel é apresentado na **Figura 19**. O rendimento de ésteres metílicos aumentou com o aumento da quantidade de lipase acima de 30% baseado no peso do óleo, com isto o maior rendimento em ésteres metílicos, 92%, pode ser obtido. [61]

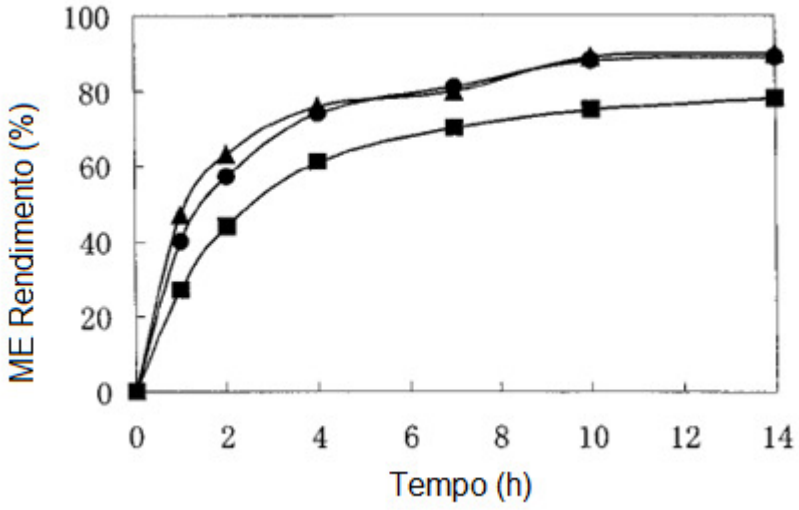


Figura 19: Efeito da quantidade de lipase. Condições reacionais: 40ºC, 150 rpm, Razão molar acetato de metila/óleo 12:1. Quantidade de enzima baseada no peso do óleo:20%(■), 30%(●), 40%(▲).[61]

Uma investigação das condições de imobilização das lipases em hidrotalcita preparada por co-precipitação e quatro tipos de zeolitas comercais. A temperatura, o pH, tempo e tamanho de partícula na atividade das enzimas foram as condições de imobilização investigadas. A hidrotalcita foi considerada como sendo melhor material de suporte para a lipase do que as zeolitas comerciais. A maior quantidade de proteína adsorvida na hidrotalcita de 13mg/g foi obtida em pH8,5 e 4ºC. Este estudo também demonstrou que a lipase imobilizada na hidrotalcita pode ser utilizada para catalisar a transesterificação de óleo de fritura com metanol.[62]

Du e colaboradores[63] estudaram a transesterificação do óleo de colza para a produção de biodiesel catalisada por lipase em um novo solvente orgânico. O *tert*-butanol foi adotado como novo meio reacional para a transesterificação catalisada por lipases com o qual dois efeitos negativos causados pelo excesso de metanol e glicerol podem ser eliminados. O uso combinado de Lipozyme TL IM e Novozym 435 foi proposto para catalisar também a metanólise, atingindo uma conversão de 95%

nas condições ótimas da reação (razão volumétrica *tert*-butanol/óleo 1:1, razão molar metanol/óleo 4:1, 3% de Lipozyme TL IM e 1% de Novozym 435 com relação ao peso do óleo, temperatura de 35ºC, 130rpm e 2h). Não há perda na atividade da lipase mesmo após ser repetidamente usada por 200 ciclos com *tert*-butanol.

Foram utilizadas as mesmas condições anteriores para a transesterificação do óleo de soja para a produção de biodiesel. Durante a reação tanto os ácidos graxos quanto os triglicerídeos podem ser convertidos simultaneamente. Não há perda na atividade da lipase mesmo após ser usada repetidamente em 120 ciclos. O maior rendimento de biodiesel foi de 97%.[64]

Acetato de etila foi empregado como aceptor acila para o preparo de catalisador de lipase imobilizada empregado na síntese de biodiesel de óleos de Jatropha, Pongamia pinnata e girassol. As condições ótimas de reação para a interesterificação destes óleos com acetato de etila foram 10% de Novozym 435 em peso com relação ao óleo, razão molar acetato de etila:óleo 11:1, tempo de reação de 12h e 50ºC. A máxima conversão de ésteres foi 91,3%, 90% e 92,7% para óleo de Jatropha, Karanja e girassol respectivamente.[65]

A metanólise do óleo de soja catalisada pela lipase *Candida antarctica* imobilizada na presença de líquido iônico, foi estudada por Koo e colaboradores[66]. Foram testados 23 líquidos iônicos, a maior conversão de ésteres metílicos de ácidos graxos foi atingida após 12h a 50ºC com [Emim][TfO]. A conversão de 80% foi oito vezes maior do que a obtida no sistema convencional sem solvente.

Foi estudada por Tan e colaboradores[67] a produção de biodiesel de banha de porco usando como catalisador lipase (*Candida* SP.99-125) imobilizada. O efeito da temperatura, quantidade de água, quantidade de enzima, solvente e a metanólise em três etapas foram investigados. As condições ótimas para processar 1g de banha de porco foram: 0,2g de lipase imobilizada, 8mL de *n*-hexano como solvente, 20% de água em peso com relação a gordura, temperatura de 40ºC e adição de metanol em três etapas. O rendimento de ésteres metílicos foi de 87,4%. A lipase provou ser estável quando usada repetidamente por 180h.

Prasad e colaboradores[68] utilizaram propan-2-ol como aceptor acila na transformação mediada por lipase dos óleos vegetais em biodiesel. As condições ótimas de reação para a transesterificação dos óleos de Jatropha, Karanja e Girassol foram 10% de Novozym 435 em peso com relação ao óleo, razão molar

álcool:óleo 4:1, tempo de reação de 8h e 50ºC. A máxima conversão de ésteres foi 92,8, 91,7 e 93,4% para o óleo de Jatropha, Karanja e Girassol, respectivamente.

Um sistema aquoso bifásico para a produção de ésteres metílicos por catalisadores enzimáticos foi estudado por Oliveira[69] e Rosa. A transesterificação do óleo de girassol foi catalisada por lipases livres ou imobilizadas (*Rhizomucor miehei* e *Humicola insolens*). Os efeitos da quantidade de proteína, temperatura, pH, e razão molar metanol:óleo de girassol na reação enzimática usando lipase livre foram avaliados. Os melhores resultados foram obtidos com *H. insolens*, a pH 5, 40ºC e 36,8mg de proteína. Usando esta lipase imobilizada em Hypol® 2002 (64,8mg de proteína) a uma razão molar de metanol:óleo de 6:1 e uma razão volumétrica de óleo:água de 2:1 foi atingida uma conversão de 91,2%.

A lipase *Candida* sp. 99-125 imobilizada em membrana têxtil pode ser usada como catalisador para a metanólise do óleo de salada. O solvente apolar *n*-hexano foi o melhor solvente. A lipase imobilizada tem baixa temperatura ótima e as melhores conversões foram atingidas a 40ºC. Aproximadamente 15% de água é necessário para a conversão dos ésteres metílicos e o rendimento de ésteres foi de 96% nas condições ótimas. A estabilidade operacional da lipase imobilizada é maior do que vinte dias.[70]

Na **Tabela 14** estão relatados alguns trabalhos encontrados na literatura que utilizam lipases como catalisadores e na **Figura 20**, está exemplificado um diagrama para a transesterificação catalisada por lipase na produção de biodiesel.

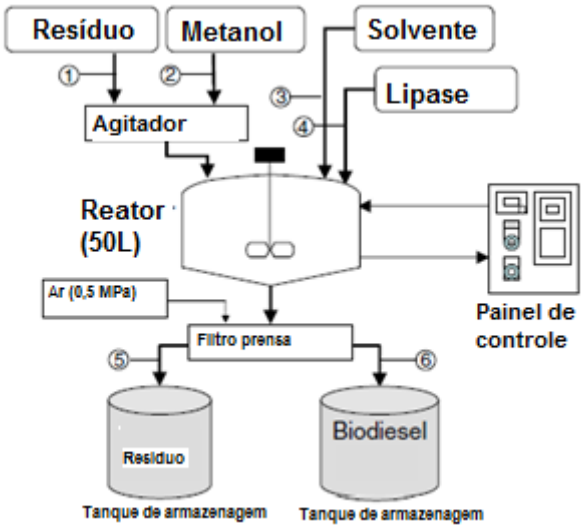


Figura 20: Diagrama da produção de biodiesel catalisada por lipase.

Tabela 14: Lipases utilizadas na transesterificação de triglicerídeos

Álcool	Gordura	Lipase	Sistema	Tempo (h)	Rend. (%)	Ref
Metanol	Sebo	Mucor miehei IM60	Sem solvente	5	19,4	71
			Hexano	5	73,8	
			Hexano	8	94,8	
	Banha	Candida SP. 99-125	Hexano	10	87,4	67
	Girassol	Pseudomonas fluorescens	Sem solvente	24	3,0	72
			Éter de Petróleo	24	79,0	
		Rhizomucor miehei	Sem solvente	48	81,5	34
		Pseudomonas cepacia	Sem solvente	48	88,1	34
	Algodão	Candida antarctica (Novozym-435)	Sem solvente	7	91,5	73
			tert-butanol	10	90,0	74
	Soja		Sem solvente	48	93,8	75
	Palma	Pseudomonas cepacia	Sem solvente	8	15,0	76
	Coco			8	Traços	
	Residual	Candida cylindracea	Diesel	12	97,0	77
	Canola	Lipozyme TL IM/	tert-butanol	12	95	63
	Soja	Navozym 435	tert-butanol	12	84	64
Etanol	Sebo	Mucor miehei IM60	Sem solvente	5	65,5	71
			Hexano	5	98,0	
			Sem solvente	5	83,0	78
	Girassol	Pseudomonas fluorescens	Sem solvente	24	82,0	72
	Palma	Pseudomonas cepacia	Sem solvente	8	72,0	76
	Coco			8	35,0	
Isopropanol	Sebo	Candida antarctica SP435	Sem solvente	16	90,3	71
			Hexano	16	51,7	
	Palma	Pseudomonas cepacia	Sem solvente	8	24,0	76
	Coco			8	16,0	
	Pinhão-manso	Candida antarctica (Novozym-435)	Sem solvente	8	92,8	68
	Karanja		Sem solvente	8	91,7	68
	Girassol		Sem solvente	8	93,4	68
Isobutanol	Sebo	Mucor miehei IM60	Sem solvente	5	97,4	71
			Hexano	5	98,5	
	Palma	Pseudomonas cepacia	Sem solvente	8	42,0	76
	Coco			8	40,0	
2-butanol	Sebo	Candida antarctica SP435	Sem solvente	16	96,4	71
			Hexano	16	83,8	
1-butanol	Palma	Pseudomonas cepacia	Sem solvente	8	42,0	76
	Coco			8	40,0	
	Trioleína	Candida antarctica B	Sem solvente	48	50,0	79
		Rhizomucor miehei	Sem solvente	48	98,0	
		Pseudomonas cepacia	Sem solvente	6	100,0	

2.3.1.6 Uso de Fluido Supercrítico

Existem vários estudos no que diz respeito a reação de transesterificação na ausência de catalisador. O uso de fluidos supercríticos tem sido amplamente avaliado.

Uma temperatura de 350ºC e tratamento por 240s em metanol supercrítico são suficientes para converter óleo de colza em ésteres metílicos. A análise cinética das reações em metanol subcrítico e supercrítico revela que a taxa de conversão de óleo de colza a ésteres metílicos aumenta dramaticamente no estado supercrítico. Uma temperatura de reação de 350ºC e uma razão molar de metanol para óleo de colza de 42:1 foram consideradas as melhores condições.[19]

Os ácidos graxos contidos em óleos crus e gorduras podem também ser convertidos eficientemente a ésteres metílicos em metanol supercrítico, levando ao crescimento da produção total de ésteres metílicos do óleo usado. Devido ao processo ser não catalítico, a purificação dos produtos após a reação de transesterificação é muito mais simples e ambientalmente correta comparado ao método de catálise alcalina no qual todo catalisador e produtos de saponificação devem ser removidos para obter biodiesel. Porém, o método usando metanol supercrítico requer alta temperatura (350ºC) e uma pressão de 45MPa além de ser necessária uma grande quantidade de metanol.[19]

Canoira e colaboradores[3] estudaram o processo de conversão do óleo de jojoba em biodiesel através da transesterificação com metanol catalisada por metóxido de sódio (1% em peso com relação ao óleo). A reação de transesterificação foi realizada em autoclave a 60ºC, com uma razão molar metanol:óleo de 7,5:1 e agitação de 600rpm por 4h.

A transesterificação de seis óleos vegetais em metanol supercrítico para a produção de biodiesel foi estudada sem o uso de catalisador. A reação foi realizada em autoclave a uma temperatura de 850K e uma pressão de 100 MPa.[80]

A **Figura 21** apresenta um exemplo típico da relação entre o tempo de reação e a temperatura.

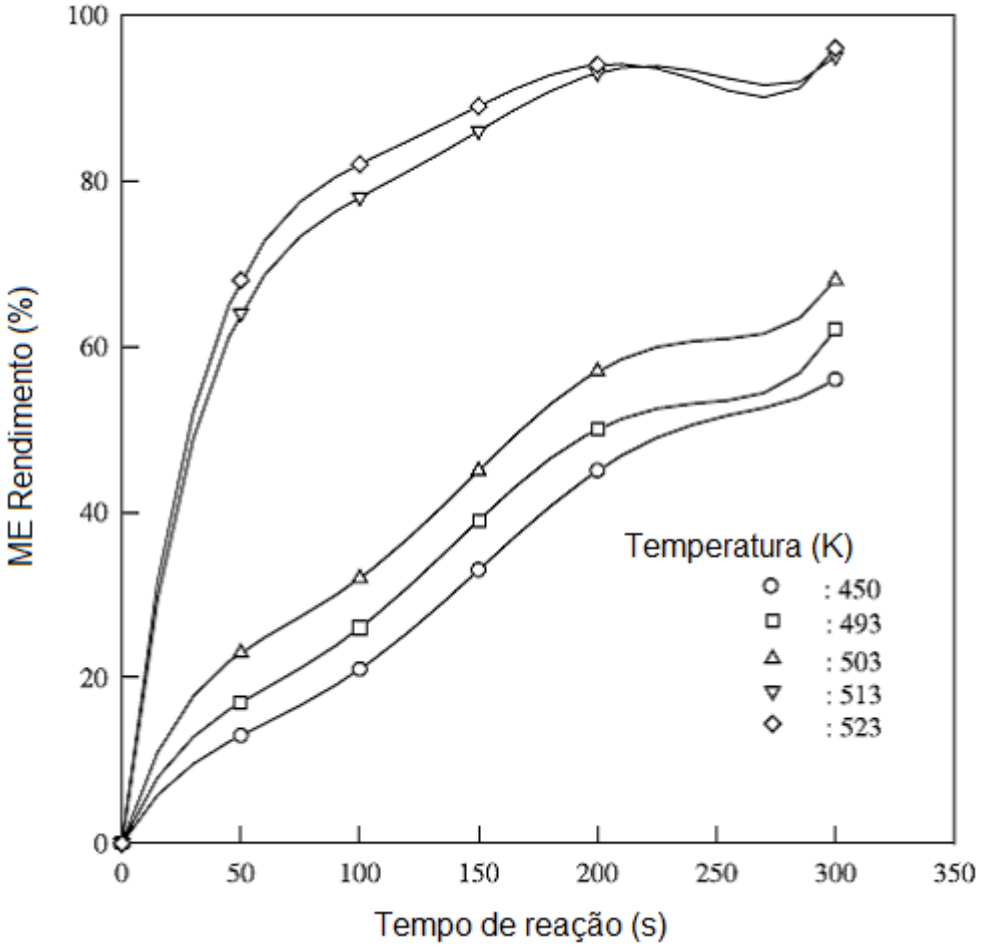


Figura 21: Mudança do percentual de rendimento dos ésteres metílicos em metanol subcrítico e supercrítico a diferentes temperaturas como função do tempo de reação[80]

O efeito da razão molar de óleo vegetal para metanol no rendimento dos ésteres metílicos está demonstrado na **Figura 22**. O óleo de algodão foi transesterificado a razões molares de 1:1, 1:3, 1:9, 1:20 e 1:40 (óleo-metanol) em condições subcríticas e supercríticas.[80]

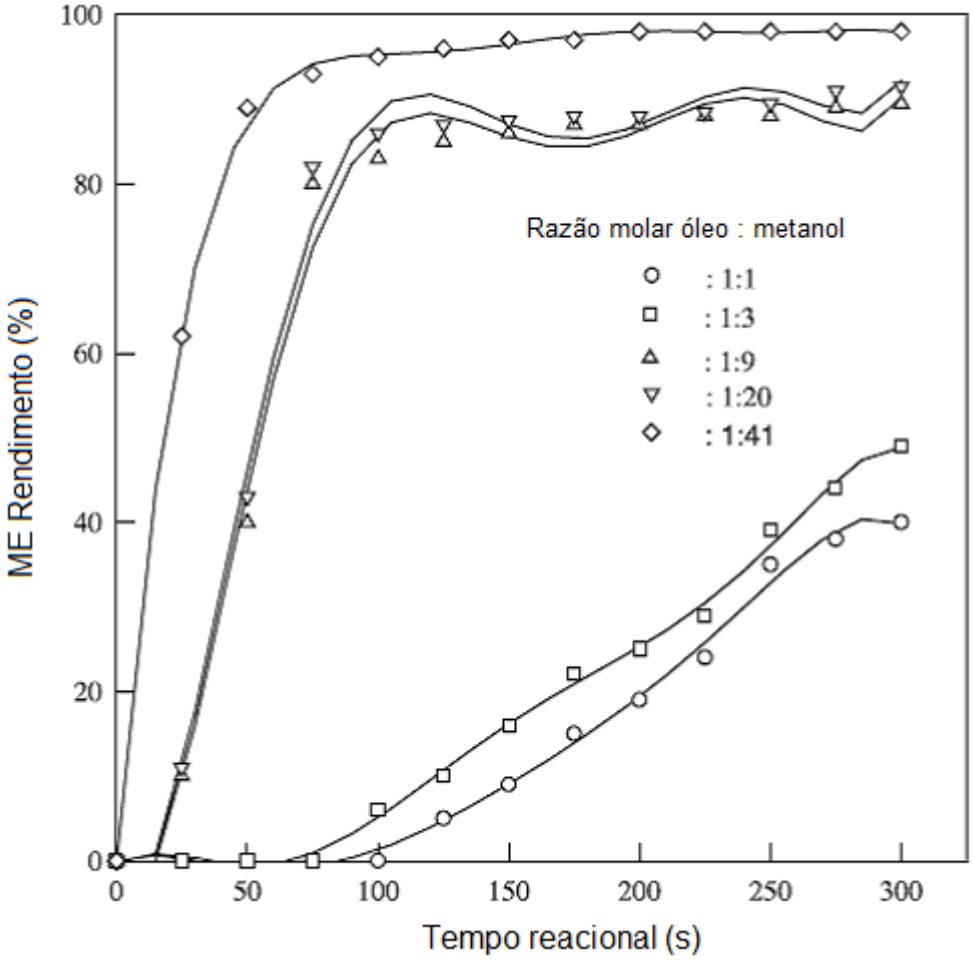


Figura 22: Efeito da razão molar do óleo vegetal para metanol no rendimento dos ésteres metílicos.[80]

Um processo contínuo de produção de biodiesel usando metanol supercrítico foi desenvolvido por Zhu e colaboradores[81]. As condições ótimas de reação sobre temperatura constante de reação são as seguintes: razão molar álcool/óleo 40:1, 25min de tempo de residência, 35MPa e 310ºC. Mas a máxima produção alcançada foi de 77% para as condições ótimas devido as perdas causadas pelas reações paralelas dos ésteres metílicos de ácidos graxos insaturados a altas temperaturas reacionais.

O biodiesel a partir do óleo de mamona e do óleo de linhaça foi sintetizado em fluido supercrítico. Altas conversões foram obtidas em um tempo pequeno em condições supercríticas de metanol e etanol. A conversão aumenta a razões molares de álcool:óleo superiores a 40:1. Uma pressão de 200bar e um tempo reacional de 40min foram fixados para todos os testes. A temperatura reacional variou entre 200

e 300ºC, sendo os melhores resultados obtidos para metanol a 350ºC e etanol a 300ºC.[82]

Na **Tabela 15** podemos observar as diferentes tecnologias empregadas na produção de biodiesel, com as suas vantagens e desvantagens.

Tabela 15: Comparação entre as diferentes tecnologias para produção de biodiesel

Variável	Catalisador Alcalino	Lipase	Álcool Supercrítico	Catalisador Ácido
Temperatura reacional (ºC)	60-70	30-40	239-385	55-80
Ácido graxo livre na matéria prima	Produtos saponificados	Ésteres metílicos	Ésteres	Ésteres
Água na matéria prima	Interfere na reação	Nenhuma influência		Interfere na reação
Rendimento de ésteres metílicos	Normal	Alto	Bom	Normal
Recuperação do glicerol	Difícil	Fácil		Difícil
Purificação dos ésteres metílicos	Repetidas lavagens	Nenhuma		Repetidas lavagens
Custo do catalisador	Barato	Relativamente caro	Médio	Barato

2.3.2 Influência da razão molar álcool:óleo no processo de transesterificação

Uma das mais importantes variáveis que afeta a produção de ésteres é a razão molar de álcool para triglicerídeo. A razão estequiométrica para a transesterificação requer 3 mols de álcool e 1 mol de glicerídeo para produzir 3 mols de éster de ácido graxo e 1 mol de glicerol. Para aumentar o rendimento de alquil ésteres e para permitir a formação de uma fase separada de glicerol um excesso de agente transesterificante (álcool primário) é usado, devido ao caráter reversível da reação. A razão molar está associada ao tipo de catalisador usado. Uma reação catalisada por ácido necessita uma razão de 30:1 álcool:óleo, enquanto uma reação catalisada por base requer apenas 6:1 para atingir a mesma produção de éster para um dado tempo de reação.[4,19]

Na etanólise do óleo de amendoim, uma razão de 6:1 libera muito mais glicerina do que uma razão de 3:1. O óleo de colza é metanolisado usando 1% de NaOH ou KOH e a razão molar de 6:1 dá a melhor conversão. Porém quando uma

grande quantidade de ácido graxo livre está presente no óleo, uma razão molar tão grande quanto 15:1 é necessária sob catálise ácida.[4] Segundo Marchetti e colaboradores[27], a possível condição de operação para catalisador ácido é a razão molar de 30:1.

2.3.3 Influência da temperatura no processo de transesterificação

Normalmente a alcoólise alcalina de óleos vegetais é conduzida a temperatura próxima do ponto de ebulição do álcool e a temperatura está correlacionada com o tempo de reação. A transesterificação pode ocorrer a diferentes temperaturas, dependendo do óleo usado. Para a transesterificação de óleo refinado com metanol (6:1) e 1% de NaOH, Naik e colaboradores[26] relataram o estudo de três temperaturas diferentes. Depois de 0,1h, a produção de ésteres foi 94% para 60ºC, 87% para 45ºC e 64% para 32ºC. Depois de 1h, a formação de ésteres foi idêntica para 60 e 45ºC porém continuou baixa para 32ºC. A temperatura influencia claramente a taxa da reação e a formação de ésteres. Na metanólise do óleo de mamona a metil ricinoleato, segundo Ma e colaboradores[4], a reação ocorre satisfatoriamente entre 20 e 35ºC com uma razão molar de 6:1 a 12:1 e 0,005-0,35% de NaOH.

A temperatura padrão para que ocorra a reação, através da catálise alcalina, é 60ºC, mas dependendo do tipo de catalisador diferentes temperaturas darão diferentes graus de conversão, e por essa razão a faixa de temperatura deve estar entre 25 e 120ºC. Para a catálise ácida a faixa de temperatura varia de 55 a 80ºC.[5]

2.3.4 Influência do tempo de reação no processo de transesterificação

A reação de transesterificação é muito rápida, pois a conversão de ésteres é próxima do valor máximo com apenas 5-10 min de reação e estabiliza no valor máximo após 20-30 min. Ferrari[1] e colaboradores acompanharam por cromatografia os produtos formados após diversos períodos de tempo de reação na

transesterificação do óleo de soja com etanol. O tempo de 5 min foi estabelecido como suficiente para a ocorrência da conversão do óleo neutro e seco em éster. Observaram também que no momento da ocorrência da reação há uma brusca mudança na cor da mistura, sendo esta escurecida e logo após retornando à coloração inicial.

Foram transesterificados os óleos de amendoim, algodão, girassol e soja sob as condições de razão de metanol a óleo de 6:1, 0,5% de metóxido de sódio e 60ºC. Uma conversão de 80% foi observada depois de 1 minuto para o óleo de soja e de girassol. Depois de 1 hora, as conversões eram praticamente as mesmas para os quatro óleos (93-98%).[4]

2.3.5 Influência do tipo de álcool no processo de transesterificação

Os alcoóis mais frequentemente empregados são os de cadeia curta, tais como metanol, etanol, propanol e butanol. No Brasil o uso do etanol anidro é vantajoso, pois este é produzido em larga escala para ser misturado à gasolina, além de ser um produto obtido através de biomassa e, dessa maneira, o processo torna-se totalmente independente do petróleo, promovendo a produção de um combustível completamente agrícola.

O metanol tem propriedades combustíveis e energéticas similares ao etanol. Os dois são agentes combustíveis, mas o metanol tem uma toxidade mais elevada. Prejudica a saúde, causando, inclusive, cegueira e câncer em altas concentrações e pela longa exposição. O Brasil não é auto-suficiente na produção de metanol e ainda o importa para outros fins, e não para o uso como combustível. O metanol é comumente encontrado como sub-produto da indústria do petróleo. Pesquisas provam que o metanol polui o meio ambiente.

O metanol é o mais utilizado devido ao seu baixo custo e suas vantagens químicas e físicas (polar e menor cadeia de álcool). Ele pode rapidamente reagir com triglicerídeos e o NaOH é facilmente dissolvido nele.[4]

A **Tabela 16** apresenta o efeito do tipo de álcool no rendimento da reação.

Tabela 16: Efeito do tipo de álcool no rendimento dos ésteres

Óleo	Catalisador	% Cat (em massa)	Álcool	Razão Molar	Temp. (ºC)	Tempo	Rend (%, em massa)	Ref
Girassol/ Canola	KOH[a]	1,4	Metanol	25:1	23	30 min	99,4	[24]
Girassol/ Canola	KOH[a]	1,4	Etanol	25:1	23	30 min	98,5	[24]
Girassol/ Canola	KOH[a]	1,4	Butanol	25:1	23	30 min	98,0	[24]

2.4 Análise do biodiesel

2.4.1 Monitoramento Analítico da Reação

O tipo e a concentração de ácidos graxos têm grande efeito na estabilidade do biodiesel, que influenciará sua armazenagem e também a oxidação. Então, é importante saber as características do biodiesel produzido.[83] Diversos métodos analíticos foram desenvolvidos para analisar misturas contendo ésteres de ácidos graxos e mono-, di- e triglicerídeos obtidos através da transesterificação de óleos vegetais. As análises podem ser realizadas por Cromatografia em Camada Delgada, Cromatografia Gasosa acoplada a um detector de ionização em chama ou detector de massas, Cromatografia Líquida de Alta Eficiência com detector de índice de refração, Ressonância Magnética Nuclear de ^{1}H e ^{13}C e Espectroscopia de Infravermelho.[26]

2.4.1.1 Cromatografia Gasosa (GC)

Já foram desenvolvidos métodos para a determinação simultânea de glicerol, mono-, di- e triglicerídeos em ésteres metílicos de ácidos graxos através da cromatografia gasosa.[26]

A maioria dos trabalhos que relatam o uso de cromatografia gasosa para a análise do biodiesel empregam detectores de ionização em chama, embora o uso de detector de massas pode eliminar qualquer ambigüidade com relação a natureza dos materiais eluentes já que um espectro de massas único pode ser obtido para cada composto individual.[26]

2.4.1.2 Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC)

Uma vantagem da cromatografia líquida frente a cromatografia gasosa é que a amostra não precisa ser derivatizada anterioramente a análise. O primeiro estudo sobre o uso de HPLC para a determinação da quantidade total de mono-, di- e triglicerídeos em ésteres metílicos de ácidos graxos por cromatografia líquida isocrática usando um detector de densidade.[26]

2.4.1.3 Comparação entre GC e HPLC[83]

Existe uma grande variedade de técnicas analíticas para a detecção, caracterização e quantificação de ácidos graxos no biodiesel. Os dois métodos mais comumente usados para estudo de ácidos graxos e triglicerídeos são GC e HPLC. A comparação desses dois métodos deve focar não somente a análise cromatográfica mas também o preparo de amostra. Embora a utilização de HPLC para análise de ácidos graxos tenha crescido nos últimos anos, o GC continua sendo a técnica mais amplamente usada. O seu procedimento bem estabelecido acoplado com detector de ionização em chama (GC-FID) é muito eficiente e rápido quando misturas complexas são analisadas.

Os ácidos graxos são possíveis de serem separados, quantificados e analisados por GC sem qualquer derivatização. Porém, a derivatização dos ácidos graxos para análise em GC é realizada para aumentar a volatilidade das substâncias e para melhorar a separação. Pesquisas recentes na tecnologia das colunas com fases ligadas apresentam separação espetacular. Contudo, se é necessário alta sensibilidade, então a derivatização é utilizada. A detecção por Espectrometria de Massas (MS) é uma técnica muito poderosa para determinar a fragmentação de ácidos graxos saturados e insaturados e análise da posição das ramificações nos ácidos graxos.

As principais vantagens do HPLC sobre o GC são as baixas temperaturas durante a análise, que reduz o risco de isomerização das duplas ligações e a possibilidade de coletar frações para investigações adicionais. A velocidade da análise, a seletividade e a sensibilidade são parâmetros importantes em HPLC que podem ser melhorados com a derivatização.

Com relação a ordem de eluição dos ácidos graxos, ambos os métodos são baseados no tamanho da cadeia e grau de insaturação. O tempo de retenção dos ácidos graxos aumenta com o número de carbonos.

Com relação ao tempo de análise, o preparo de amostra é mais demorado no HPLC do que no GC. Porém esta desvantagem é altamente compensada pelo tempo de corrida. De qualquer maneira, quando um estudo mais completo dos ácidos graxos é necessário, GC é o melhor método, uma vez que o HPLC pode apresentar picos co-eluentes.

Nas **Tabelas 17 e 18** estão sumarizados os tipos de análises empregadas para a caracterização do biodiesel, encontradas na literatura recente.

Tabela 17: Alguns parâmetros para análise de biodiesel por GC

Coluna: l x id x ft (fase)	T do injetor (ºC)	Temperatura do forno (ºC)	Detector	Ref.
25m x 0,53mm x 1µm (polietileno glicol)		180-200ºC (4ºC min^{-1})	FID	6
Coluna capilar de sílica fundida			FID	5
25m x 0,25mm x 0,20µm (5% difenilpolidimetilsiloxano)	275	60-300ºC (6ºC min^{-1})	MSD	6
15m x 0,53mm x 0,20µm (5% difenilpolidimetilsiloxano)	75	75-350ºC (8ºC min^{-1})	FID	37
10m x 0,1mm x 0,20µm	245	180-300ºC (10ºC min^{-1})	FID	37
30m x 0,15mm (HP-INNOWAX)	240		FID	47
30m x 0,32mm x 0,25µm (polietileno glicol)		150-220ºC (12ºC min^{-1})	FID	41
2,2m x 0,32mm x 0,1mm	240	50-245ºC (7ºC min^{-1})	FID	60
50m x 0,22mm x 0,25µm (polietileno glicol)	250	240	FID	10
50m x 0,32mm x 0,25µm (polietileno glicol)		75-300ºC (15ºC min^{-1})	FID	84
2,m x 0,53mm x 0,1 µm	50	50-370ºC (7ºC min^{-1})	FID	85
30m x 0,32mm x 0,25µm (Supelco SP2380)	240	100-205ºC (3ºC min^{-1})	FID	86
30m x 0,25mm x 0,25µm (polietileno glicol)	300	60-170ºC (10ºC min^{-1}) 170-300ºC (15ºC min^{-1})	MS	65
30m x 0,25mm x 0,25µm (DB-23)	220	150-200ºC (15ºC min^{-1}) 200-215ºC (5ºC min^{-1})	FID	66
30m x 0,25mm x 0,2µm (DB-23)	225	170-250ºC (5ºC min^{-1})	FID	41
25m x 0,32mm x 0,2µm (DB-23)	245	150-250ºC (15ºC min^{-1})	FID	61
30m x 0,25mm (DB-1ht)	350	100-180ºC (15ºC min^{-1}) 180-230ºC (10ºC min^{-1}) 230-330ºC (20ºC min^{-1})	FID	67
30m x 0,32mm x 0,25µm (polietileno glicol)	200	200-225ºC (10ºC min^{-1})	FID	69

Tabela 18: Alguns parâmetros para análise de biodiesel por HPLC

Coluna: l x id	Fase móvel	Vazão	Temperatura (ºC)	Ref.
300mm x 7,5mm (Phenogel)	THF	0,05mL.min^{-1}	38ºC	38
300mm x 7,80mm (Phenogel)	THF			87
300mm x 7,5mm (Phenogel)	THF	0,05mL.min^{-1}	23ºC	51
220mm x 4,6mm (Spheri-5 C-18)	Metanol	1mL.min^{-1}	40ºC	26
18mm x 46mm (Sílica gel)	Éter de petróleo			65
250mm x 4,6mm (XDB-C18)	Acetona/Aceto nitrila	0,7mL.min^{-1}		53

2.4.1.4 Ressonância Magnética Nuclear de ^{1}H

O produto final da transesterificação pode apresentar alguns traços de triglicerídeos que podem danificar alguns componentes do GC, por exemplo, a coluna. Para evitar este problema, é importante estar certo sobre a conversão atingida pela transesterificação do óleo vegetal.[83]

A espectroscopia de RMN-^{1}H é um método utilizado para quantificar a conversão dos óleos vegetais em ésteres metílicos através da reação de transesterificação.[83]

2.4.1.5 Cromatografia em Camada Delgada

A Cromatografia em Camada Delgada (CCD) é normalmente usada para análise qualitativa. É rápido e efetivo, e também pode ser usado para verificar a conversão do óleo durante a reação. Depois desta análise previa, o produto pode ser quantificado por GC.[83]

2.4.2 Propriedades do Combustível e Especificação do Biodiesel

As principais propriedades do biodiesel determinadas são as seguintes: densidade (picnometria), viscosidade (viscosímetro digital Broockfield), índice de cetano (ASTM D976), ponto de névoa (ISSO 3015), ponto de jorro (ISSO 3405), ponto de flash e de combustão (ASTM D-92) e índice de iodo e de saponificação.

Estes parâmetros são muito importantes porque a qualidade do produto final é fortemente condicionada a eles.[10]

Na produção de combustíveis do ciclo Diesel o número de cetano é um importante indicador da qualidade do combustível e é normalmente medido usando um motor de teste padrão (ASTM D613). Porém, ele é muito difícil de medir e é raramente determinado para óleos vegetais e ésteres de ácidos graxos. No trabalho de Encinar e colaboradores[88] a norma ASTM D976 foi aplicada, usando a temperatura de ebulição e a densidade para calcular o índice de cetano. Altos números de cetano foram obtidos nos experimentos nos quais o rendimento de ésteres foi maior.

Os valores encontrados por Holser[31] para o número de cetano no biodiesel de milkweed ficaram em 50 e 55 para os ésteres metílicos e etílicos respectivamente. Estes resultados indicam que a quantidade de energia e a performance de ignição do combustível são aceitáveis para o uso baseado no que está descrito na ASTM D 6751 que descreve um número de cetano mínimo de 47 para biodiesel.

O índice de saponificação está relacionado a massa molecular média da amostra. O índice de saponificação aumenta com o rendimento dos ésteres.[88]

O índice de iodo está relacionado ao número de duplas ligações. Uma vez que o índice de iodo está relacionado ao óleo vegetal de origem, os ésteres obtidos do mesmo óleo devem apresentar índice de iodo similar. O índice de iodo deve ser independente da conversão e então, não deve variar com a conversão dos ésteres.[88]

O ponto de névoa de qualquer combustível é definido como a temperatura na qual uma nuvem de cristais de cera aparece no óleo quando ele é resfriado a uma taxa específica. O ponto de jorro é a menor temperatura na qual a espécie oleosa fluirá. Ambos parâmetros são utilizados para especificar a menor temperatura na qual o óleo combustível pode ser utilizado. Os pontos de névoa e de jorro estão relacionados a partida fria do motor. Ambos pontos devem ser suficientemente baixos, porque se o biodiesel congelar, o motor não dará partida.[88]

O ponto de névoa e o ponto de jorro fornecem medidas indiretas da viscosidade e cristalização em função da temperatura. O óleo de milkweed apresenta menos ácidos graxos saturados e mais ácidos graxos insaturados que o óleo de soja. Então é esperado que apresente melhor performance para baixas temperaturas.[31]

Os pontos de flash e de combustão são homogêneos e variam pouco com as variáveis estudadas. Em todos os casos, os valores são maiores do que para o diesel. O ponto de flash é a medida da tendência de uma amostra a formar mistura inflamável com o ar em condições controladas em laboratório. Este é um parâmetro a ser considerado no manuseio, estocagem e segurança de combustíveis e materiais inflamáveis. Altos valores de ambos os pontos diminuem o risco de incêndio.[88]

O uso do biodiesel em motores do ciclo diesel com injeção direta é limitada por algumas de suas propriedades físicas, especialmente a viscosidade. Altos valores de viscosidade originam uma péssima atomização, combustão incompleta e deposição de carbono nos injetores. Por isso, a viscosidade do biodiesel deve ser baixa.[88]

A viscosidade normalmente aumenta com o número de carbonos na cadeia do ácido graxo e também com o número de carbonos na cadeia do álcool.[31]

A estabilidade oxidativa do biodiesel está relacionada com a estrutura dos ésteres graxos. Os ésteres poli insaturados oxidam mais rapidamente do que as estruturas saturadas. O processo oxidativo leva a degradação do combustível e redução da qualidade.[31]

Como combustível o biodiesel, além de ser proveniente de fontes renováveis, possui algumas características que representam vantagem sobre os combustíveis derivados do petróleo, tais como, virtualmente livre de enxofre e de compostos aromáticos; alto número de cetano; teor médio de oxigênio; maior ponto de fulgor; menor emissão de partículas HC, CO e CO_2; caráter não tóxico e biodegradável. O dióxido de carbono produzido pela combustão do biodiesel pode ser reciclado por fotossíntese, minimizando o impacto da combustão do biodiesel no efeito estufa.[1]

O flash point do biodiesel é relativamente alto (150ºC) o que o torna menos volátil e mais seguro de transportar e manusear que o diesel de petróleo. Isto fornece propriedades lubrificantes que podem reduzir o desgaste do motor e aumentar a vida do mesmo. Então, essas vantagens do biodiesel o tornam uma boa alternativa para o diesel de petróleo o que o levou a ser usado em muitos países, especialmente em regiões muito afetadas pela poluição.[2]

O poder calorífico do biodiesel, segundo a literatura, é menor que o do diesel de petróleo. Entretanto esse inconveniente é compensado pelo maior número de cetano. Isso quer dizer que o biodiesel possui uma combustão de maior qualidade,

aproveitando melhor seu conteúdo energético, de modo que o consumo específico dos dois combustíveis são os mesmos.

As características de qualidade do produto obtido por Ferrari[1] e colaboradores estão representadas na **Tabela 19**.

Tabela 19: Características de qualidade do biodiesel de soja obtido comparado com algumas especificações para o diesel comercializado no Brasil.[1]

Características	Especificação Diesel	Especificação Biodiesel	Biodiesel de soja
Aspecto	Límpido, isento de impurezas	-	Límpido, isento de impurezas
Cor ASTM, máx.	3,0	-	2,0
Enxofre total, máx.	0,35%	-	<0,075%
Massa específica a 20ºC	820 a 880 kg/m^3	875 a 900 kg/m^3	877,5 kg/m^3
Índice de cetano, mín.	45	-	57,8
Resíduo Carbono, máx.	0,25%	<0,05%	0,14%
Índice de acidez	-	<0,5 mg KOH/g	0,5 mg KOH/g
Índice de iodo	-	<115 g I/100g	104,45 g I/100g
Cinzas	0,02%	-	0,006%
% de glicerol livre	-	<0,02	0,0109%

O número de cetano representa uma das mais importantes propriedades do diesel automotivo e seu aumento geralmente resulta em redução da emissão por exaustão, diminuindo o consumo de combustível e reduzindo o barulho do motor. Observa-se também que o teor de enxofre total presente no biodiesel é inferior ao do óleo diesel, o que confere ao biodiesel uma grande vantagem, pois elimina a emissão de gases de enxofre que ocorre no escape dos motores a diesel.[1]

Quanto ao resíduo de carbono, que representa a tendência de formar carbono dos combustíveis, pode-se dizer que este é um parâmetro de grande importância na análise de combustíveis pois há uma correlação entre o conteúdo de carbono do combustível e a formação de depósitos no injetor.[1]

Dependendo da matéria-prima, o biodiesel pode conter mais ou menos ácidos graxos insaturados em sua composição, os quais são susceptíveis a reações de oxidação aceleradas pela exposição ao oxigênio e altas temperaturas, condições que são pertinentes ao funcionamento do motor. A decomposição térmica também pode resultar em compostos poliméricos, que são prejudiciais ao funcionamento do motor.

A **Figura 23** apresenta o cromatograma do produto de transesterificação do óleo de jojoba com metanol.

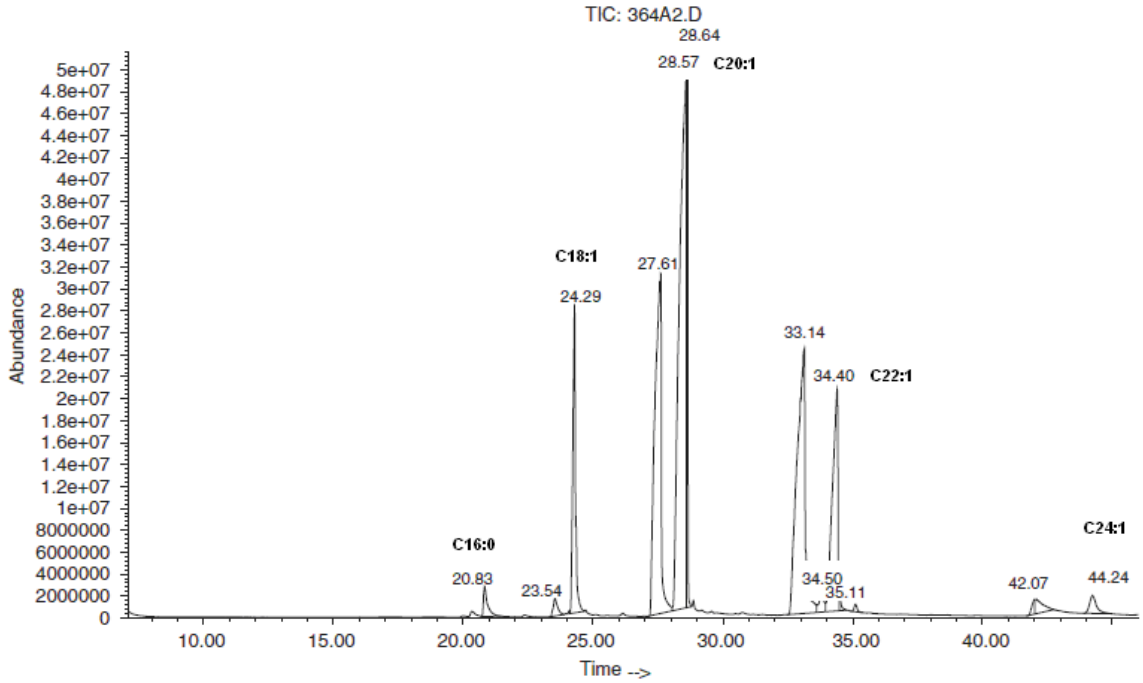


Figura 23: Cromatograma do produto da transesterificação do óleo de Jojoba

2.5 Biodiesel de óleo de mamona

O óleo de mamona apresenta algumas propriedades que tornam o seu emprego como matéria prima para o biodiesel alvo de diversos estudos. O seu uso na rota metílica apresenta alguns convenientes no que diz respeito a separação e purificação dos produtos, o óleo apresenta alta viscosidade (**Tabela 20**) e mesmo após o processo de transesterificação, a viscosidade ainda é superior ao do diesel, tornando difícil o seu uso puro. Porém, quando misturado ao diesel ou a outro biodiesel, em determinadas proporções, pode ser utilizado em motores do ciclo diesel sem a necessidade de alterações no mesmo (**Tabela 21**).

Tabela 20: Características do óleo de mamona, biodiesel de mamona e diesel

Amostras	Viscosidade (mm^2/s)	Teor de enxofre (%)	Densidade 15ºC (g/cm^3)	Densidade 20ºC (g/cm^3)
Óleo de mamona	239,39	0	0,9573	0,9584
Biodiesel de mamona	13,75	0,0001	0,9279	0,9245
Óleo Diesel	3,2	0,20	0,8503	0,8542

Tabela 21: Viscosidade das misturas de biodiesel de mamona

Biodiesel Mamona Biodiesel Soja	**Viscosidade (mm^2/s)**	**Biodiesel Mamona Óleo Diesel**	**Viscosidade (mm^2/s)**
0	**4,2**	**0**	**3,8**
5	**4,4**	**5**	**3,9**
10	**4,7**	**10**	**4,0**
20	**5,4**	**20**	**4,4**
30	**5,8**	**30**	**5,0**
40	6,7	**40**	**5,5**
50	7,2	50	5,9
75	10,2	75	7,9
100	13,8	100	13,8

Devido às diferentes características físico-químicas do óleo de mamona (viscosidade, solubilidade em etanol), há ainda problemas na obtenção do biodiesel etílico. De acordo com a Petrobrás o uso de matérias-primas como etanol e mamona apresenta o maior grau de dificuldade para produção de biodiesel (**Figura** 24**24**). A reação de transesterificação utilizando óleo de mamona e etanol é a que apresenta maiores problemas com relação a esta separação uma vez que o biodiesel de mamona é solúvel em etanol, o que dificulta a separação deste de seus co-produtos. Desta forma, além do projeto de síntese, há a necessidade de se desenvolver novas metodologias já que as existentes apresentam problemas durante o isolamento do biodiesel.

Figura 24: Dificuldades para a separação do biodiesel relacionadas à oleaginosa escolhida e ao álcool utilizado (Fonte: Petrobrás)

Meneghetti e colaboradores[89] estudaram a produção de biodiesel de óleo de mamona através da metanólise e da etanólise. A mistura reacional contendo metanol ou etanol, óleo de mamona e o catalisador (KOH, NaOH, $KOCH_3$, $NaOCH_3$, H_2SO_4 ou HCl), com uma razão molar álcool / óleo / catalisador de 60:10:2, foi refluxada a temperatura de ebulição do álcool por um tempo apropriado. A neutralização, no caso de um catalisador alcalino, foi feita com uma solução aquosa de H_3PO_4 (5% p/v) e para os catalisadores ácidos foi utilizada solução aquosa de $NaOCH_3$ (5% p/v). Independente do catalisador empregado a separação das fases foi difícil.

Os melhores rendimentos em ésteres de ácidos graxos são tipicamente atingidos quando são empregados íons metóxidos no lugar de íons hidróxidos. Mesmo que a espécie ativante presente em ambos seja o íon alcóxido, a diferença significante entre eles é a formação de água, que pode hidrolisar ou saponificar o éster produzido. A metanólise ou etanólise do óleo de mamona é eficientemente catalisada por ácidos apresentando bons rendimentos.[89]

Um importante aspecto deve ser considerado, na catálise ácida ou básica da transesterificação do óleo de mamona: em ambas condições, ela ocorre em fase homogênea devido a alta solubilidade dos reagentes no óleo de mamona. Os

resultados obtidos para os testes com etanol e metanol via catálise alcalina e ácida estão representados nas **Figuras 25, 26, 27 e 28**. [89]

Os máximos rendimentos obtidos no estudo de Meneghetti[89] para FAEEs e FAMEs obtidos com uma mistura reacional contendo álcool / óleo / catalisador em uma razão molar de 60:10:2 foram de, respectivamente, 80% (etanólise a 80ºC) e 90% (metanólise a 60ºC).

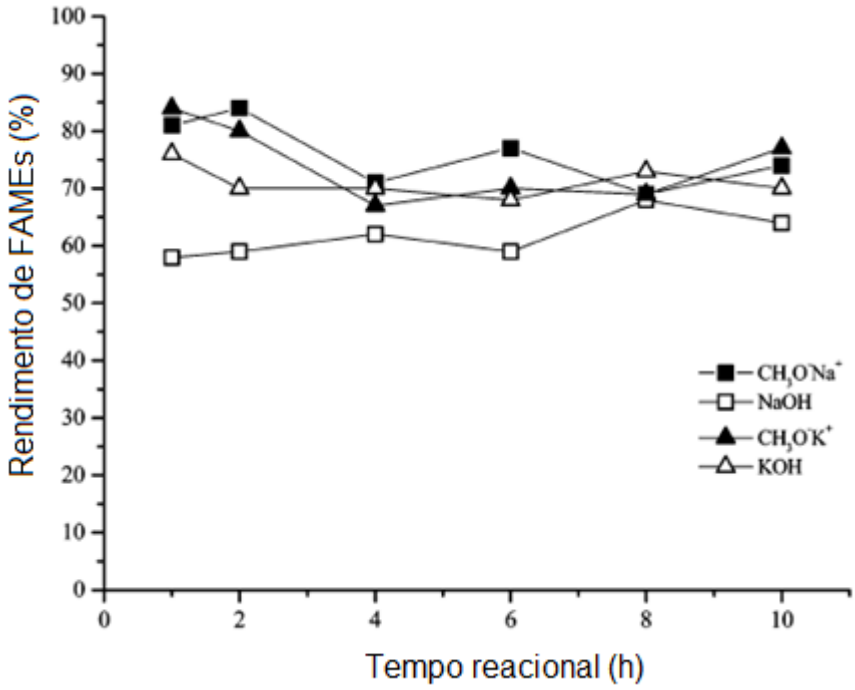


Figura 25: Produção de ésteres metílicos de ácidos graxos através da metanólise do óleo de mamona na presença de catalisadores alcalinos convencionais.

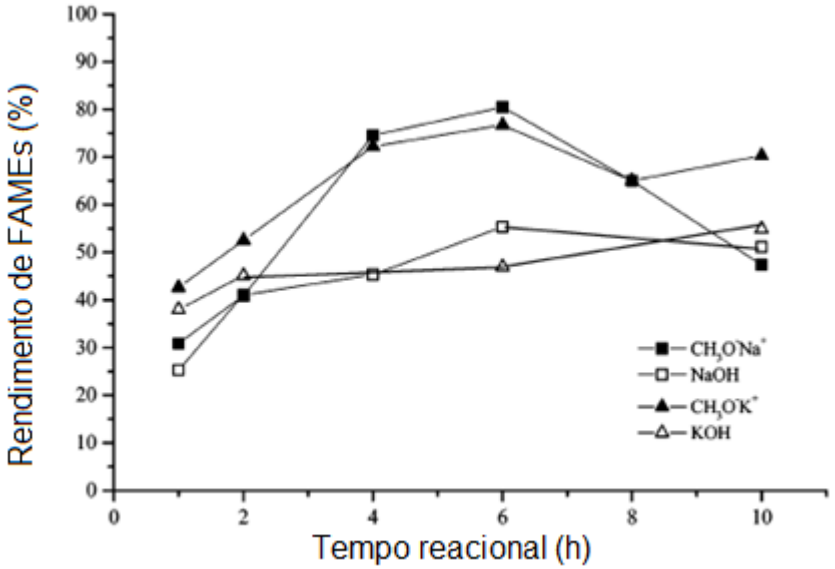


Figura 26: Produção de ésteres etílicos de ácidos graxos através da etanólise do óleo de mamona na presença de catalisadores alcalinos convencionais.

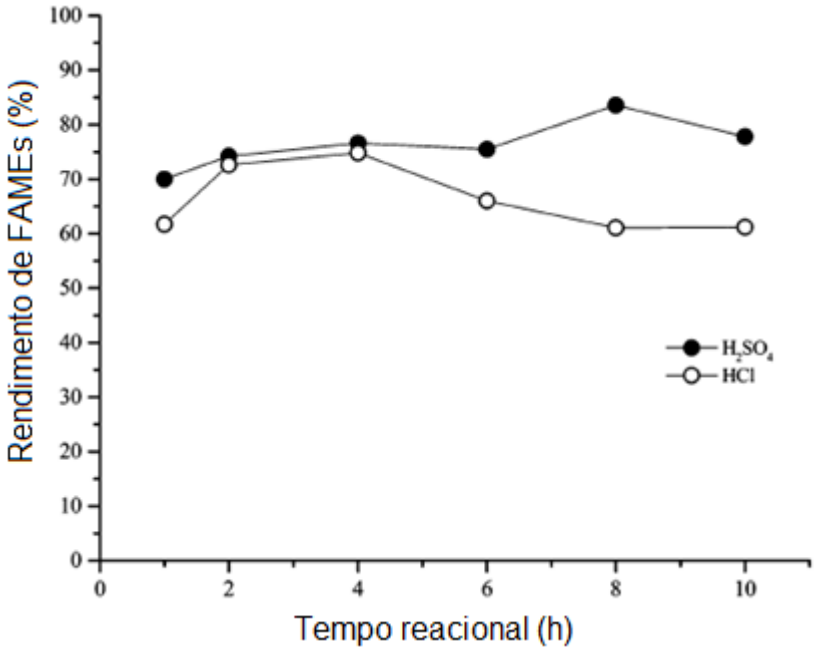


Figura 27: Produção de ésteres metílicos de ácidos graxos através da metanólise do óleo de mamona na presença de catalisadores ácidos convencionais.

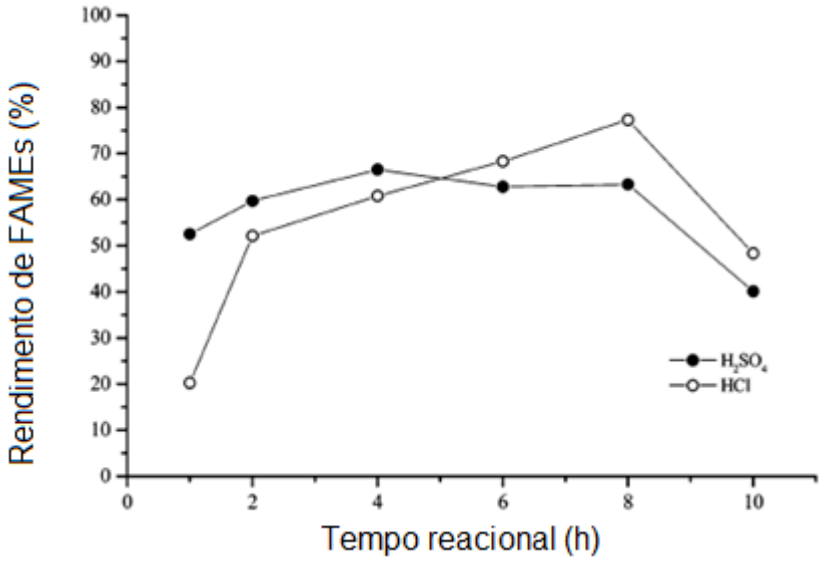


Figura 28: Produção de ésteres etílicos de ácidos graxos através da etanólise do óleo de mamona na presença de catalisadores ácidos convencionais.

A obtenção de biodiesel de óleo de mamona, na presença de qualquer um dos catalisadores estudados, foi mais rápida com metanol do que com etanol. Então, o máximo rendimento de ésteres pode ser obtido seguindo um tempo de reação de 1h com metanol e de 5h com etanol.[89]

Eles concluíram que o biodiesel pode ser obtido através da transesterificação do óleo de mamona usando metanol ou etanol como agente transesterificante. Entretanto, mesmo que rendimentos similares possam ser obtidos seguindo-se a etanólise ou a metanólise, o tempo de reação necessário para atingi-lo é bem diferente, com a metanólise ocorrendo mais rapidamente. No entanto, todos os sistemas estudados apresentaram dificuldades a respeito da separação e purificação do biodiesel produzido.[89]

Meneghetti[90] também no seu estudo sobre a etanólise do óleo de mamona e de semente de algodão comparou o comportamento da reação de transesterificação em diferentes catalisadores e temperatura (**Figura 29**). Todas as reações de transesterificação ocorreram usando etanol / óleo / catalisador na razão molar de 60:10:2. A reação ocorreu a 80ºC (com exceção quando a influência da temperatura foi investigada). Depois de um tempo de reação apropriado a mistura foi neutralizada e lavada. Em todos os casos foi encontrada dificuldade para separar as fases e o maior rendimento foi obtido com tempos de reação superiores a 5h.

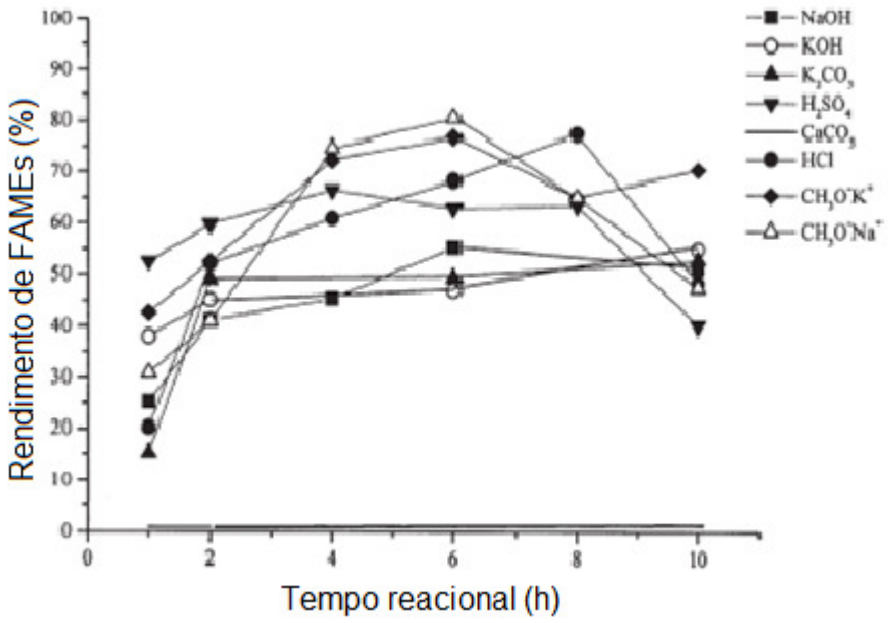


Figura 29: Produção de ésteres etílicos de ácidos graxos através da etanólise do óleo de mamona na presença de catalisadores convencionais[90]

A influência da concentração de catalisador e a temperatura de reação na transesterificação foram investigados na presença de hidróxido de sódio e ácido clorídrico. Como mostrado na **Figura 30A**, a quantidade de catalisador presente não afeta consideravelmente o rendimento de ésteres etílicos de ácidos graxos obtido. O efeito da temperatura no rendimento de ésteres etílicos de ácidos graxos na presença de hidróxido de sódio foi insignificantes (**Figura 30B**). Em contraste, altas temperaturas reacionais produzem significantes aumentos no rendimento da reação quando ácido clorídrico foi usado como catalisador.[90]

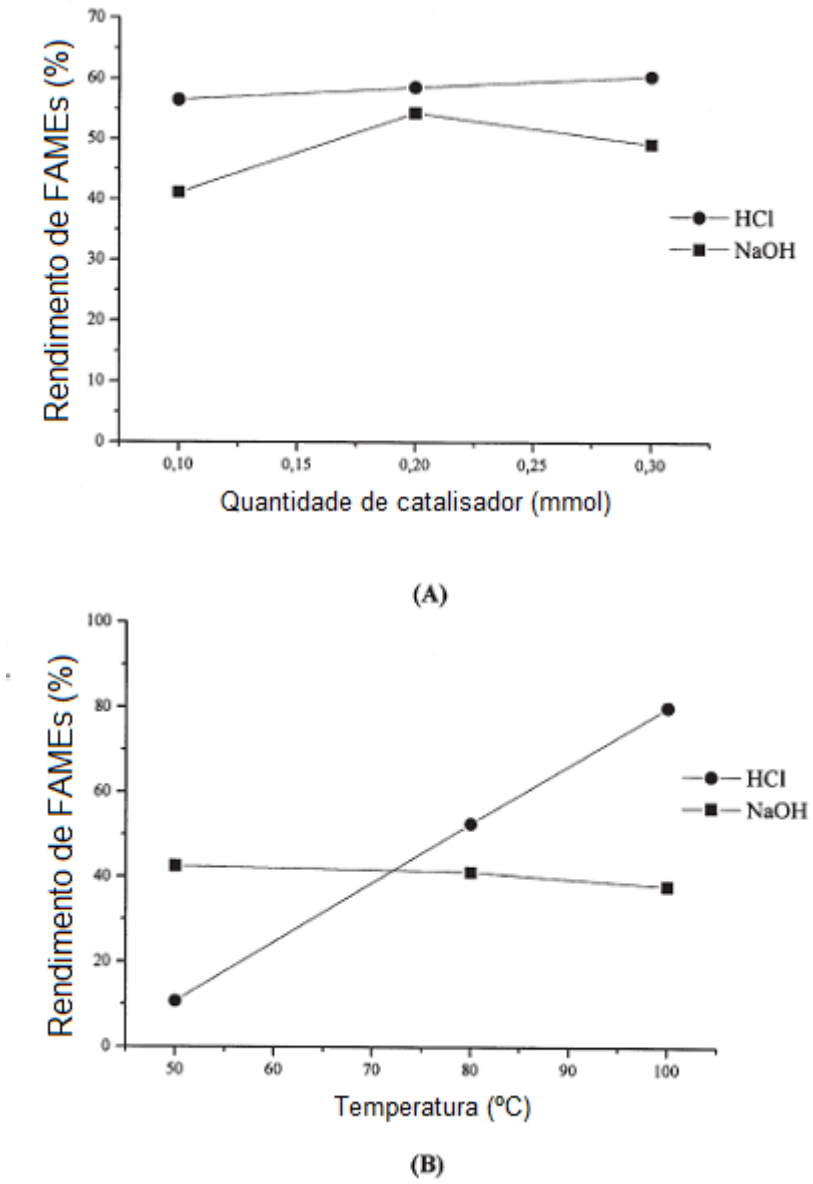
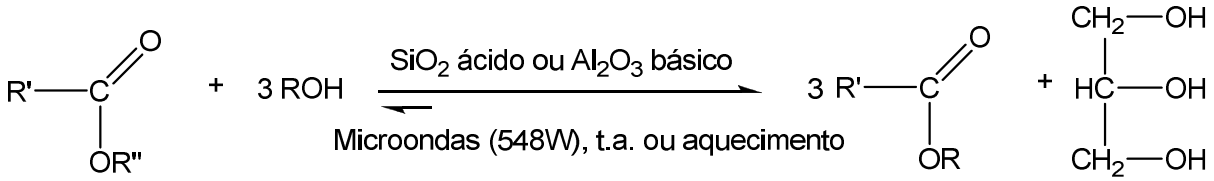
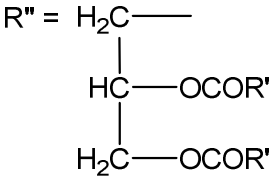


Figura 30: Influência da quantidade de catalisador (A) e temperatura de reação (B) na produção de ésteres etílicos de ácidos graxos[90]

A transesterificação do óleo de mamona assistida por microondas (**Esquema 14**) foi estudada por Perin e colaboradores[91] e foi realizada na presença de etanol e metanol, usando uma razão molar de 6:1 álcool:óleo e 10%, em peso, de sílica gel ácida ou alumina básica como catalisadores. Os melhores resultados foram obtidos em condições básicas (**Tabela 22**).



onde:



R' = Cadeia carbônica do ácido graxo

R = CH_3 ou CH_3CH_2

Esquema 14: Reação de transesterificação do óleo de mamona utilizando suportes catalíticos sólidos

Tabela 22: Preparação de ésteres metílicos e etílicos do óleo de mamona[91]

	Método	Catalisador em suporte sólido	Álcool	Condições experimentais	Tempo (h)	Conversão (%)
1	C	SiO_2/50% H_2SO_4	Metanol	Agitação, t.a.	48	78
2	B	SiO_2/30% H_2SO_4	Metanol	Agitação, 60ºC	5	95
3	B	SiO_2/40% H_2SO_4	Metanol	Agitação, 60ºC	4	>95
4	B	SiO_2/50% H_2SO_4	Metanol	Agitação, 60ºC	3	>95
5	A	SiO_2/50% H_2SO_4	Metanol	Microondas (40 W)	0,5	95
6	B	SiO_2/50% H_2SO_4	Etanol	Agitação, 60ºC	6	95
7	A	SiO_2/50% H_2SO_4	Etanol	Microondas (220 W)	0,5	>95
8	A	SiO_2/30% H_2SO_4	Etanol	Microondas (220 W)	0,5	95
9	C	Al_2O_3/50% KOH	Metanol	Agitação, t.a.	1,5h	>95
10	B	Al_2O_3/50% KOH	Metanol	Agitação, 60ºC	1h	>95
11	A	Al_2O_3/50% KOH	Metanol	Microondas (40 W)	0,10	95

2.6 Óleo de Mamona

A mamona é cientificamente denominada *Ricinus communis L.*, é planta da família euphorbiaceae. O óleo é o mais importante constituinte da semente de mamona. Pesquisas realizadas pela Embrapa, indicaram um teor de óleo por baga entre 43% e 49%.

A torta de mamona é o mais tradicional e importante subproduto da cadeia produtiva da mamona, produzida a partir da extração do óleo das sementes desta oleaginosa. Em todo o mundo, seu uso predominantemente tem sido como adubo

orgânico de boa qualidade, pois é um composto ricamente nitrogenado, eficiente na recuperação de terras esgotadas.

Uma torta de boa qualidade é a obtida pelo processo de extração dupla, isto é, submete-se a mamona à prensa e posteriormente a tratamento por solventes. A torta assim obtida tem baixo teor de óleo residual (1,5%), favorecendo a sua assimilação rápida pelo solo e aproveitamento ao máximo o benefício das chuvas.

Na **Figura 31** está representada a estrutura da ricinoleína, principal componente do óleo de mamona e que atribui ao mesmo suas propriedades especiais e que o torna de grande aplicação.

As aplicações do óleo são inúmeras. O uso mais importante, em termos quantitativos, é na fabricação de tintas, vernizes, cosméticos e sabões. É também importante na produção de plásticos e de fibras sintéticas.

O óleo de mamona é também utilizado em vários processos industriais: na fabricação de corantes, anilinas, desinfetantes, germicidas, óleos lubrificantes de baixa temperatura, colas e aderentes; serve de base para fungicidas, inseticidas, tintas de impressão, vernizes, nylon e matéria plástica.

As aplicações do óleo de mamona são inúmeras, mas podemos destacar como principais: tintas, vernizes, cosméticos, sabão, plásticos e fibras sintéticas. Outras aplicações que podemos citar: lubrificantes, combustível, perfumaria, corantes, anilinas, germicidas, colas, fluídos para freio, entre muitas e não menos importantes outras finalidades.

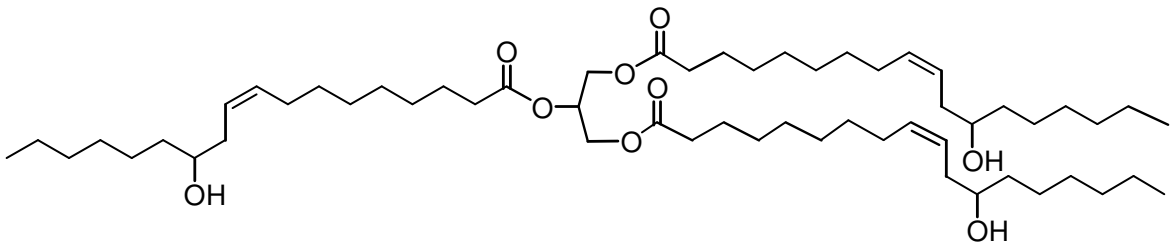


Figura 31: Ricinoleína (principal componente do óleo de mamona)

A **Tabela 23** apresenta a composição do óleo de mamona e suas especificações.

Tabela 23: Composição do óleo de mamona e especificações

Ácidos Graxos	**%**
Ricinoléico	90,5
Linoléico	4,2
Oléico	3,0
Palmítico	1,0
Esteárico	1,0
9,10-di-hidroxi-esteárico	0,7
Eicosanóico	0,3
Linolênico	0,3
	Especificações
Claridade	Limpo
Índice de hidroxila	160-168
Índice de saponificação	176-184
Índice de refração	1,4470-1,4780

A mamona tem outras vantagens importantes para países como o Brasil. É uma cultura mais justa, típica do terceiro mundo. Promove a inclusão social, gerando uma boa quantidade de empregos permanentes e uma profusão de vagas temporárias, justamente na área mais necessitada, a dos pobres e dos menos alfabetizados. Permite a inclusão econômica, ocupando terras que antes não produziam.

O óleo de mamona é predominantemente composto (90%) de ácido ricinoléico combinado. Esse ácido possui 18 átomos de carbono em sua molécula, além de uma dupla no carbono 9 e uma hidroxila no carbono 12. Isso quer dizer que ele possui a vantagem de conter predominantemente um ácido mono-insaturado e possuir um maior teor de oxigênio em sua molécula.[1]

Tais características estruturais e funcionais não somente conferem ao óleo de mamona algumas de suas propriedades intrínsecas, como a elevada viscosidade ou a sua miscibilidade em álcool, mas também ativam a molécula tornando-a acessível a muitas reações químicas.

Por ser um bom solvente, o biodiesel de mamona pode danificar as peças do motor, além de que por não se misturar completamente com o diesel pode ocorrer

uma separação entre os dois combustíveis. A baixas temperaturas pode ocorrer a sedimentação do mesmo.

2.7 Glicerina

A glicerina é um produto de grande valor comercial e que possui inúmeras aplicações industriais, porém a glicerina obtida no processo de produção do biodiesel apresenta-se mais escura e contendo algumas impurezas. Sendo assim há um grande interesse na sua purificação e no seu reaproveitamento pois isto levaria à viabilização do processo, permitindo que o biodiesel se torne competitivo no mercado de combustíveis.

As aplicações principais hoje são:

- Síntese de resinas, ésteres 18%
- Aplicações farmacêuticas 7%
- Uso em cosméticos 40%
- Uso alimentício 24%
- Outros 11%

A demanda cresce mais nos mercados de uso pessoal e higiene dental, e alimentos, onde o produto tem maior pureza e valor. Corresponde a 64% do total. Em alimentos, a demanda de glicerina e derivados cresce em 4% ao ano.

O glicerol é atualmente um dos ingredientes mais utilizados na indústria farmacêutica na composição de cápsulas, supositórios, anestésicos, xaropes e emolientes para cremes e pomadas, antibióticos e anti-sépticos. Por ser não-tóxico, não-irritante, sem cheiro e sabor, tem sido aplicado como emoliente e umectante em pastas de dente, cremes de pele, loções pós-barba, desodorantes, batons e maquiagens.

É empregado no processamento de tabaco a fim de tornar as fibras do fumo mais resistentes e evitar quebras. Utilizado também para amaciar e aumentar a flexibilidade das fibras têxteis. Pode ainda ser empregado como lubrificante de

máquinas processadoras de alimentos, fabricação de tintas e resinas, fabricação de dinamite etc.

O glicerol pode ser usado como umectante e para conservar bebidas e alimentos tais como refrigerantes, balas, bolos, pastas de queijo e carne, ração animal seca. Todas estas aplicações utilizam hoje principalmente sorbitol. Por ser um componente estrutural de lipídeos tem sido utilizado em preparações de molho para salada, coberturas de doces e sobremesas geladas.

A produção de glicerol foi de 800 mil t/ano em 2000; a produção advinda de biodiesel (Europa e EUA) em 2000 já era de 10% do total; em 2002, estimava-se em 200 mil t/ ano.

O uso da glicerina como um substrato biorenovável para a produção de hidrogênio usando processos de refino a vapor tem sido amplamente estudado. A produção de hidrogênio a partir da glicerina agrega valor a este co-produto gerado na produção de biodiesel. Os diferentes métodos estudados para a produção de hidrogênio consistem na aplicação de catalisadores a base de níquel com suporte de MgO, CeO_2 e TiO_2[92], Ru/Al_2O_3[93], Ni/Al_2O_3 e $Rh/CeO_2/Al_2O_3$[94]

3. OBJETIVOS

3.1 Objetivo Geral

Desenvolver um novo processo para produzir biodiesel etílico de mamona através da transesterificação do óleo de mamona via catálise alcalina convencional, visando agregar valor aos co-produtos.

3.2 Objetivos Específicos

- Produzir biodiesel a partir de óleo de mamona refinado;
- Determinar a quantidade de sabão formado no processo;
- Melhorar a separação das fases biodiesel/glicerina;
- Produzir o biodiesel nos padrões da ANP;
- Obter glicerina com maior grau de pureza;

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

O presente trabalho é parte do projeto BIOSUL - Unidade Demonstrativa para Produção de Biodiesel de Mamona no Extremo Sul do RS. O projeto coordenado pela Universidade Federal do Rio Grande (FURG) foi um dos cinco selecionados pela MCT/FINEP para desenvolver em um período de dois anos uma usina experimental demonstrativa de produção de biodiesel a partir de óleo de mamona. A produção da mamona foi realizada durante dois anos por 17 famílias de agricultores do município de Rio Grande – RS (**Figuras 32 e 33**). Iniciado em 2006, o projeto integrou ações e tecnologias em diversas áreas. A FURG desenvolveu metodologias na área de Química relacionadas à síntese de biodiesel de mamona, produção e aumento de escala. A UFPEL estudou o aproveitamento dos co-produtos do processo. A Embrapa-CPACT desenvolveu pesquisas com cultivares adaptadas a região de clima temperado e forneceu apoio agro-técnico. A organização das famílias também esteve sob responsabilidade da FURG e da Associação Comunitária da Vila da Quinta. A Prefeitura Municipal do Rio Grande foi co-financiadora do projeto e auxiliou no plantio com apoio da patrulha agrícola. O biodiesel produzido será utilizado nas frotas da prefeitura e da FURG.

Figura 32: Plantio da Mamona (Projeto BIOSUL-RS, FURG)

Figura 33: Produção da Matéria-Prima (Projeto BIOSUL-RS, FURG)

A Unidade Demonstrativa (**Figura 34**) é composta de uma planta de Extração, representada na **Figura 35** e de uma planta de transesterificação apresentada na **Figura 36**.

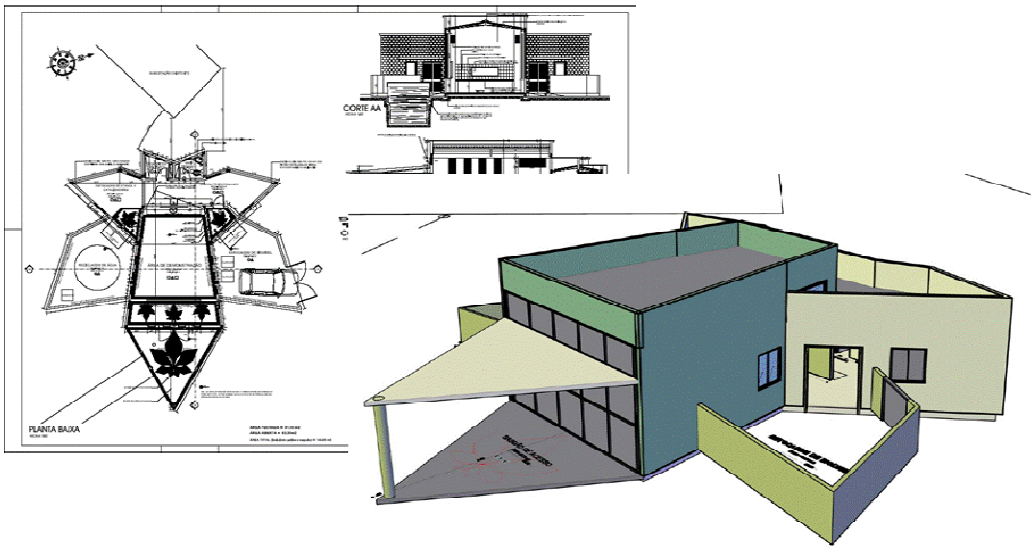


Figura 34: Unidade Demonstrativa (Projeto BIOSUL-RS, FURG)

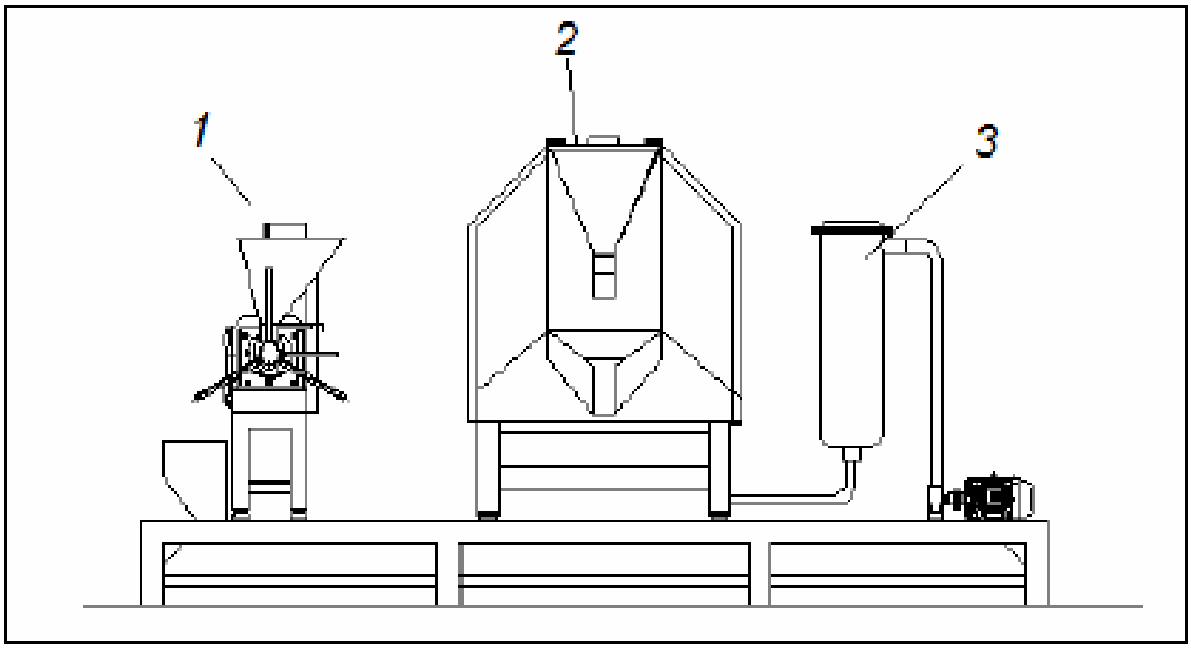


Figura 35: Unidade de Extração.1 – Prensa; 2 – Cozinhador; 3 – Sistema de Filtração

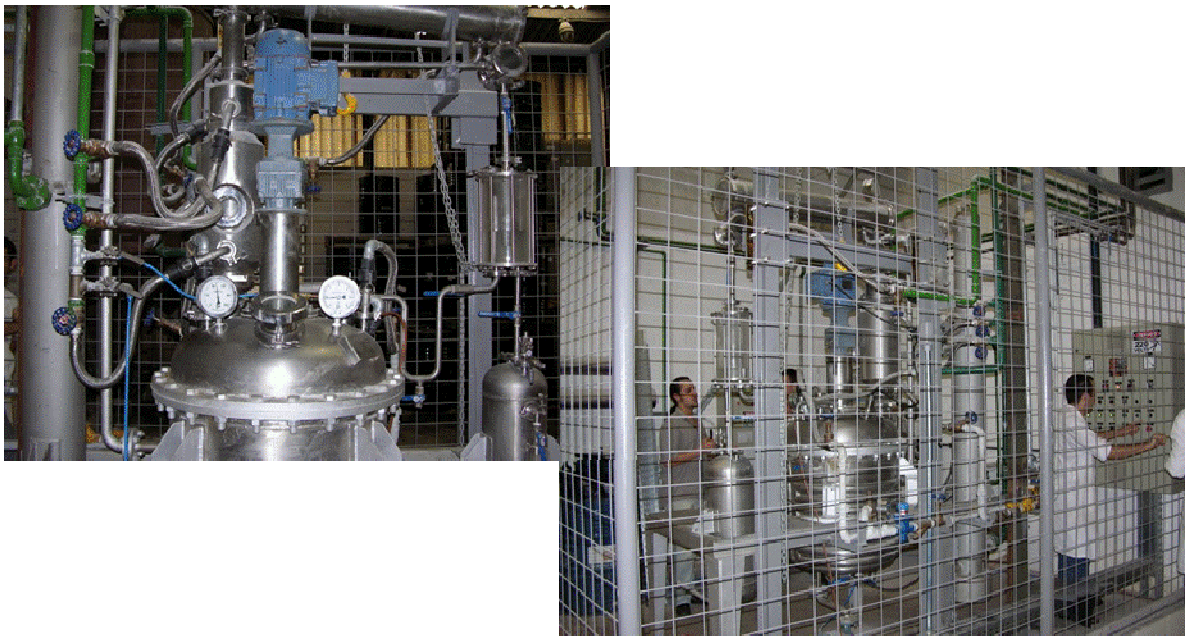


Figura 36: Unidade de Transesterificação (Projeto BIOSUL-RS, FURG)

A produção de biodiesel utilizando etanol apresenta significativas diferenças em relação ao produzido com metanol. Em geral a solubilidade dos óleos vegetais

em etanol é maior do que em metanol e consequentemente a solubilidade do biodiesel também. Após o processo, a separação entre as fases (biodiesel / glicerina) é mais complicada, pois ambas as fases são mais solúveis em etanol do que em metanol e um pequeno excesso do mesmo pode acarretar na mistura das duas fases, dificultando a purificação do biodiesel. No caso da produção de biodiesel etlico a partir de óleo de mamona, composto em média por aproximadamente 90% de ricinoleato de etila, estes efeitos são ainda mais significativos devido a presença da hidroxila na cadeia graxa. Outro fator que influencia é que a reatividade do etanol é menor que a do metanol exigindo muitas vezes maior tempo de reação e temperaturas mais elevadas. Quando a reação é catalisada por bases ocorre também a formação de sabão, o que diminui o rendimento do biodiesel além de formar uma emulsão que dificulta a separação do biodiesel da glicerina. O grau de dificuldade na produção de biodiesel metílico e etílico a partir de diferentes oleaginosas é mostrado na **Figura 24** (veja página 63).

De acordo com o objetivo proposto começou-se a investigar o processo para produzir biodiesel etílico de mamona através da catálise alcalina convencional. Os catalisadores alcalinos são os mais usados uma vez que o processo é rápido e as condições reacionais são moderadas. Porém a sua utilização na transesterificação de óleos vegetais com alto índice de acidez produz sabão pela neutralização dos ácidos graxos no óleo. A formação de sabão é uma reação paralela indesejável, porque ela parcialmente consome o catalisador, diminui o rendimento do biodiesel e dificulta as etapas de separação e purificação, porque pode ocorrer a formação de emulsões. Na catálise alcalina, os catalisadores mais comumente usados são hidróxido de sódio e de potássio.

Inicialmente a reação de transesterificação foi realizada utilizando o protocolo convencional mais adequado, de acordo com a literatura[4]. Para cada 100g de óleo de mamona refinado grau medicinal, a temperatura de 60ºC adicionou-se solução alcoólica (etanol ou metanol) com catalisador (NaOH). A relação óleo:álcool foi de 1:6 em mols e de catalisador foi de 1% em massa com relação ao óleo. Manteve-se a temperatura constante e o acompanhando foi realizado por Cromatografia em Camada Delgada (CCD). Observou-se após uma hora a conversão do óleo de mamona em biodiesel.

Entretanto, passadas 24 horas de decantação, não foi observada a separação do biodiesel da glicerina. Este comportamento pode ser devido a presença do grupo

hidroxila que aumenta a solubilidade do biodiesel no glicerol e no etanol desfavorecendo a formação do sistema bifásico. Este comportamento pode estar relacionado também a presença de sabão no meio reacional. A formação de sabão pode ocorrer tanto pela saponificação do triglicerídeo como pela neutralização dos ácidos graxos livres no óleo de mamona, uma vez que o óleo utilizado apresentou um índice de acidez de aproximadamente 3mg de KOH/g de óleo. Estes sabões dissolvidos aumentam a solubilidade dos ésteres etílicos no glicerol dificultando assim a separação.

Estudos anteriores realizados no grupo de pesquisa mostraram que a após a transesterificação utilizando catalise ácida convencional, onde não há formação de sabão, a separação do biodiesel etílico de mamona e da glicerina foi observada após a evaporação do álcool do meio reacional.

De acordo com esta observação, a formação de sabão pode ser a maior responsável pela não separação das fases. Assim, foi estudada a adição de ácido sulfúrico (H_2SO_4) logo após o processo de transesterificação. Este procedimento teve como objetivo transformar os sabões presentes no meio reacional em ácidos graxos e o catalisador, NaOH, em Na_2SO_4.

A principal diferença entre a metodologia convencional utilizada industrialmente (**Figura 37**) e a metodologia adotada neste trabalho (**Figura 38**), está relacionada com a etapa de adição de H_2SO_4, que é realizada logo após a etapa de transesterificação.

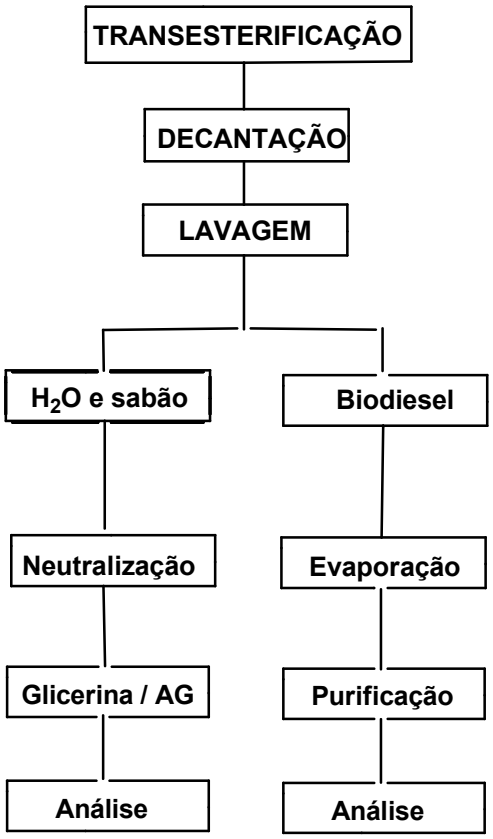


Figura 37: Processo de transesterificação convencional

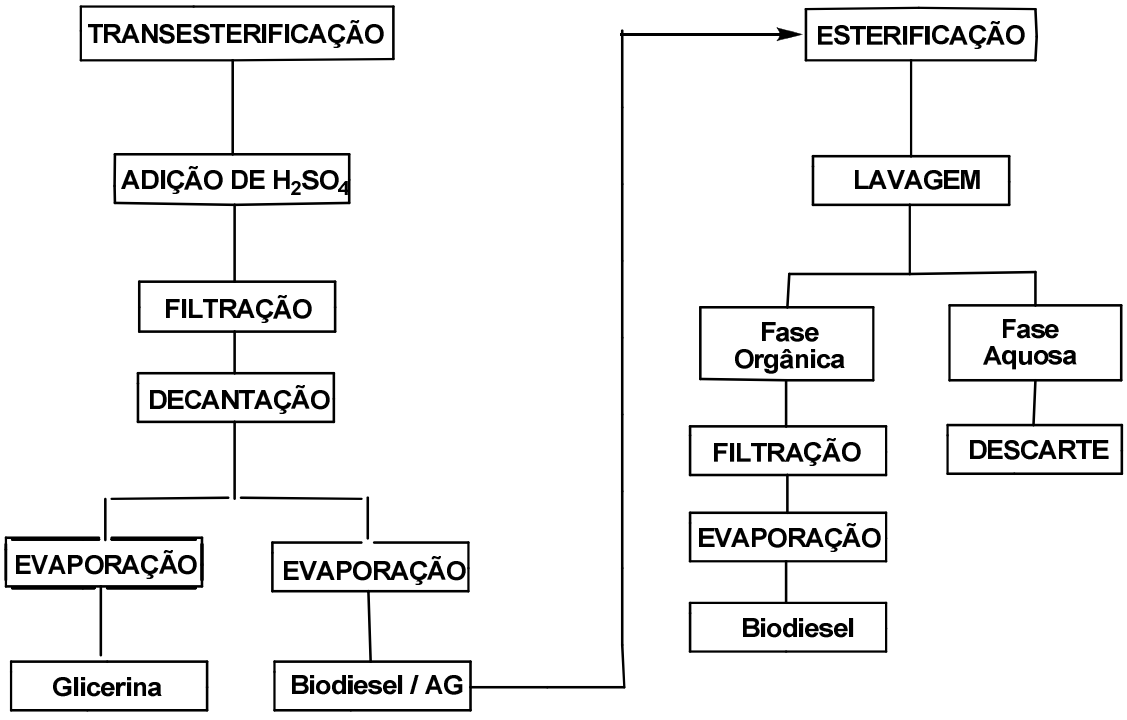


Figura 38: Fluxograma da metodologia de produção de biodiesel de mamona utilizada neste trabalho

Para o desenvolvimento do trabalho foram estudadas várias sequências de operações unitárias para obtenção da melhor separação das fases após as etapas de transesterificação e acidificação, primeiro bloco (**Figura 38**). As operações unitárias necessárias para a obtenção do biodiesel puro foram: filtração, decantação e evaporação. A ordem das mesmas foi determinada experimentalmente sendo escolhida a que apresentou melhores resultados quanto a massa de biodiesel recuperada e velocidade de separação.

A ordem das mesmas foi estudada de acordo com os métodos A, B, C e D (**Figura 39**). No segundo bloco (**Figura 38**), que envolve a etapa de esterificação, foram estudadas a concentração de catalisador e a razão molar álcool:ácido graxo.

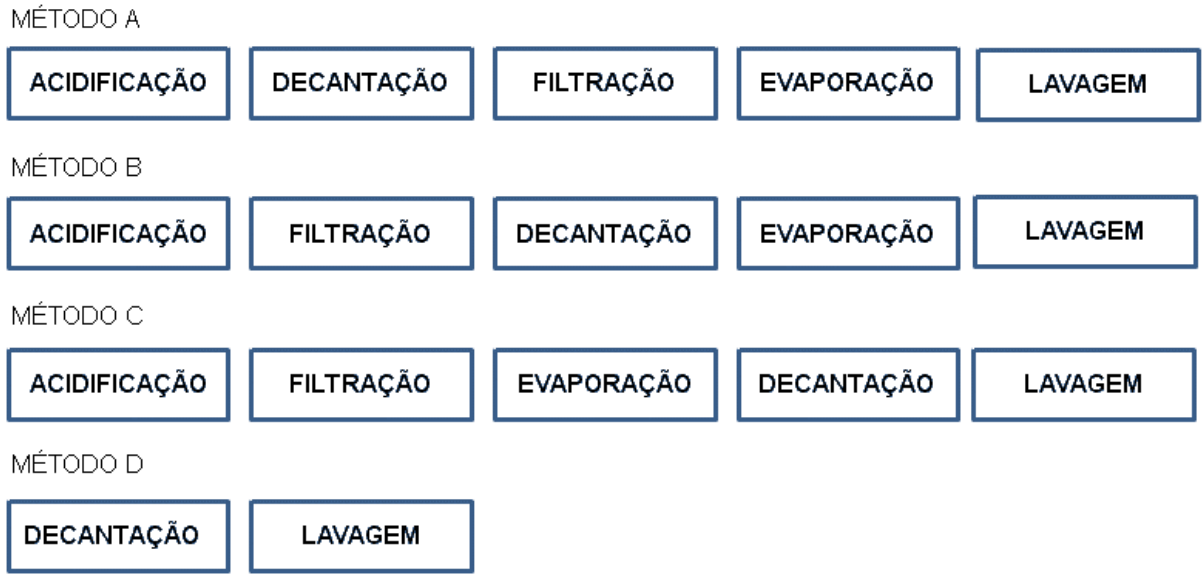
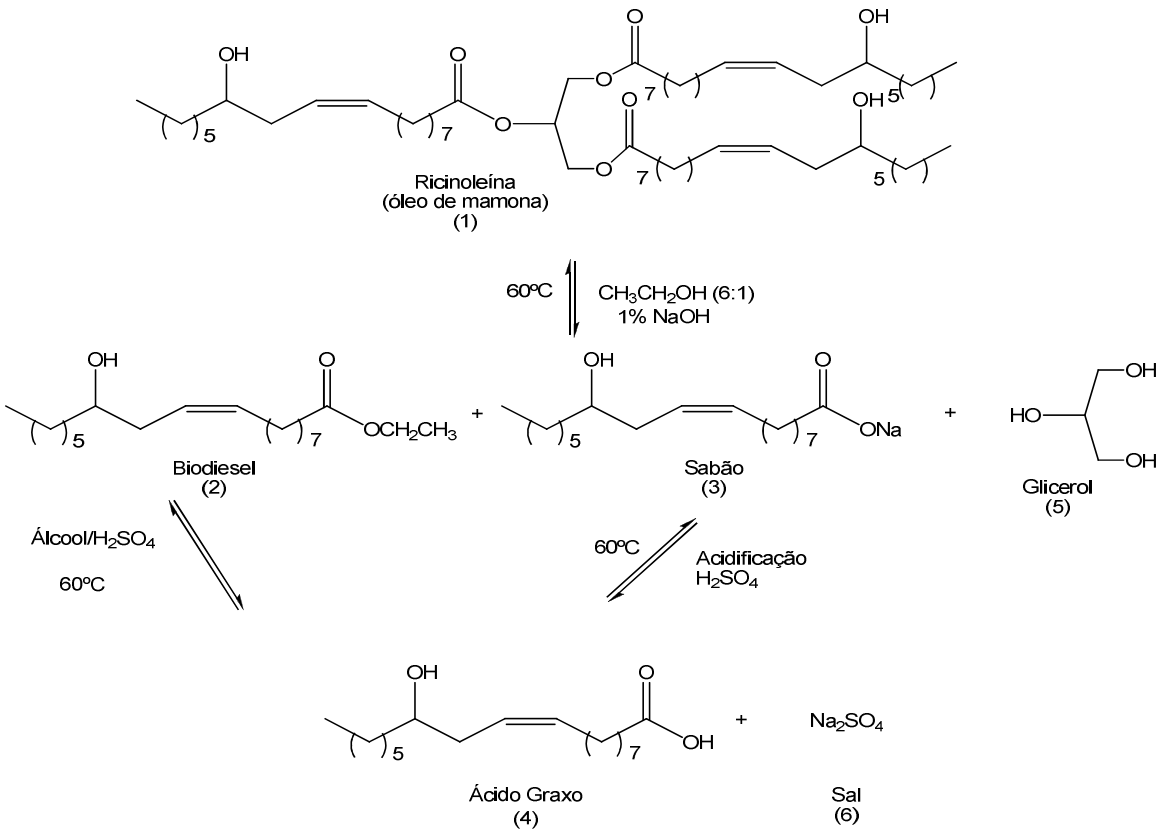


Figura 39: Métodos estudados para avaliar a melhor sequência de operações unitárias

No **Esquema 15** observam-se as etapas reacionais envolvidas no processo. Na primeira etapa ocorreu a transesterificação do óleo de mamona, na presença de hidróxido de sódio e etanol, durante 1h. A relação óleo:álcool foi de 1:6 em mols e de catalisador foi de 1% em massa com relação ao óleo. Em seguida, foi adicionado ácido sulfúrico, levando à formação de ácido graxo e sal. A temperatura foi mantida

constante por meia hora. Após a reação de transesterificação e adição de H_2SO_4 foi observada uma separação quase que imediata das fases. No entanto foi deixado para decantar por 24h e então separado o biodiesel da glicerina.

Entretanto, a acidificação levou à formação de ácidos graxos livres que aumentaram a acidez do biodiesel (veja resultados de *IA*, **Tabela 24**). Para diminuir a acidez do biodiesel foi realizada uma reação de esterificação do biodiesel com álcool (metanol ou etanol) via catálise ácida (**Esquema 15** e **Figura 38**). Logo após, o biodiesel foi tratado e analisado.



Esquema 15: Processo de produção de biodiesel etílico em duas etapas

Os resultados obtidos na transesterificação (1ª etapa) para cada um dos tratamentos utilizados estão demonstrados na **Tabela 24**.

A reação de transesterificação com etanol, objeto deste estudo, foi comparada com a reação de transesterificação na presença de metanol. Tanto as reações com etanol quanto as reações com metanol foram realizadas nas mesmas

condições, utilizando 1% em massa de catalisador (NaOH), para que fosse possível estabelecer uma comparação.

Tabela 24: Resultados para a reação de transesterificação com 1% de NaOH após tratamentos A-D

Tratamento	**Álcool**	**Rendimento**			**IA**
		Biodiesel, g	**Glicerina, g**	**Sal, g**	(mg $KOHg^1$)
A	Etanol	108,29	7,23	1,75	8,21
B	Etanol	102,24	12,25	1,75	8,94
C	Etanol	97,32	13,41	1,43	10,9
D	Etanol	88,99	-	-	-
A	Metanol	103,87	7,65	0,65	13,08
B	Metanol	108,65	10,22	1,79	12,57
C	Metanol	95,97	13,43	1,63	12,99
D	Metanol	91,05	-	-	-
Balanço de massa teórico (etanólise)		**105,00**	**10,00**	**1,85**	-
Balanço de massa teórico (metanólise)		**100,00**	**10,00**	**1,85**	-

Com base nos resultados obtidos para a primeira etapa foi possível determinar qual sequência de operações unitárias A, B, C ou D forneceu a melhor separação das fases, biodiesel, glicerina e sal. De acordo com o rendimento em massa recuperada do biodiesel, glicerol e sal o melhor tratamento foi o B. Podemos observar que os resultados são semelhantes tanto para o metanol quanto para o etanol. Os resultados mostram que durante o processo é necessário remover o sal (Na_2SO_4) formado no meio reacional por filtração mantendo-se o álcool no sistema durante a decantação.

De acordo com os resultados observados foi adotada a seqüência de operações unitárias B. Para dar continuidade ao estudo do processo foi estudada a influência da concentração de catalisador na quantidade de sabão formado e o teor de glicerina total no biodiesel após a reação de transesterificação do óleo de mamona na presença de etanol.

Foram testadas três concentrações de catalisador NaOH 1, 1,5 e 2% em massa com relação ao óleo e após a neutralização dos sabões formados pela adição de H_2SO_4 foi possível determinar indiretamente a quantidade de sabão formado no processo. Este estudo foi realizado utilizando da razão molar de álcool:óleo 6:1 e 9:1.

A **Tabela 25** apresenta os índices de acidez obtidos após a transesterificação e a adição de ácido sulfúrico, que variaram entre 10,9-22,0. De acordo com o IA obtido calculou-se as quantidades de sabão formado no processo, que variaram entre 5,48-11,00%.

Tabela 25: Influência da concentração de catalisador na formação de sabão durante a transesterificação.

NaOH (%)	**Álcool**	**Razão Molar** (álcool:óleo)	**Rendimento**		**IA** (mg $KOHg^{-1}$)	**Sabão** (%)	**Teor de glicerina** (%)
			Biodiesel	**Glicerina**			
1	Metanol	6:1	108,65	10,22	12,8	6,44	-
1	Etanol	6:1	102,24	12,25	10,9	5,48	1,85
1,5	Etanol	6:1	89,32	24,03	15,5	7,79	0,46
1	Etanol	9:1	105,25	7,55	11,4	5,73	0,90
1,5	Etanol	9:1	96,23	6,38	16,4	8,25	0,28
2	Etanol	9:1	102,66	8,04	22,0	11,07	1,29

Analisando-se a **Tabela 25** podemos observar que o aumento na quantidade de catalisador favoreceu a reação de saponificação, resultado esperado, pois a presença de maior quantidade de base no meio reacional aumenta a formação de sabão. Porém, a saponificação foi praticamente insensível ao aumento da razão molar álcool:óleo. A **Figura 40** mostra também este comportamento através da variação do índice de acidez.

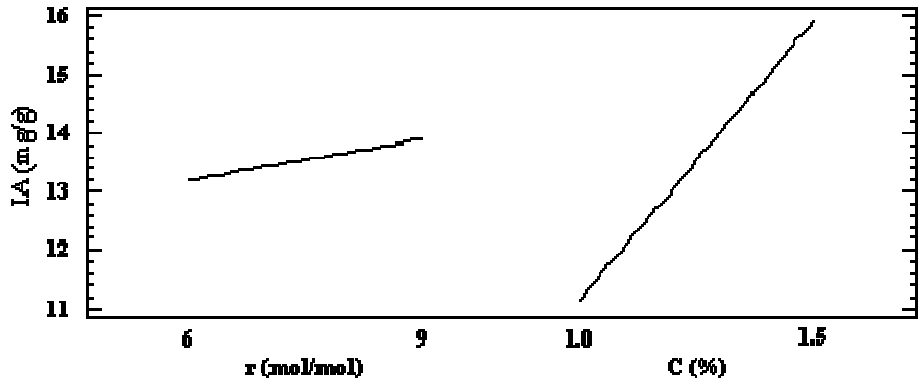


Figura 40: Efeito da razão molar e da concentração de catalisador no índice de acidez

Como a acidificação do meio reacional levou a neutralização dos sabões e consequentemente a formação de ácidos graxos livres que aumentaram a acidez do biodiesel foi realizada a reação de esterificação deste com metanol ou etanol via catálise ácida.

Existem vários trabalhos na literatura que estudam a esterificação dos ácidos graxos presentes no óleo para produção do biodiesel. Essas metodologias foram adotadas para esterificar os ácidos graxos presentes no biodiesel de mamona diminuindo, consequentemente, o índice de acidez.

A esterificação então foi testada seguindo a metodologia de Martin[95] e colaboradores que estudaram várias razões molares álcool:ácido graxo e duas concentrações de catalisador. A metodologia utiliza uma quantidade de catalisador de 5 ou 10% em relação ao ácido graxo e uma razão molar de 60:1 ou 80:1 álcool:ácido graxo.

Após a etapa de esterificação, a mistura foi colocada em funil de decantação, foram realizadas duas lavagens com uma solução de carbonato de cálcio 1% e duas lavagens com água a temperatura ambiente. Este procedimento garante a remoção total dos traços de catalisador, H_2SO_4.

A fase orgânica foi separada e a mistura foram adicionados acetato de etila e sulfato de magnésio para eliminação da água. Após, a mistura foi filtrada e colocada em evaporador rotatório para a evaporação do acetato de etila e purificação do produto e, foi determinado o índice de acidez.

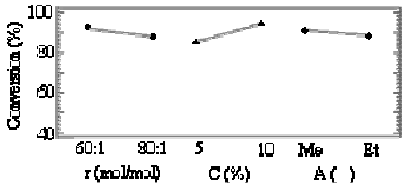
Seguindo esta metodologia o índice de acidez apresentou uma queda bem acentuada, ficando, em vários pontos, dentro das normas exigidas pela ANP que é 0,5 mg de KOH/g de óleo (entradas 4, 9, 10, 17, 18, 19, 20, 25, 27 e 28, **Tabela 26**).

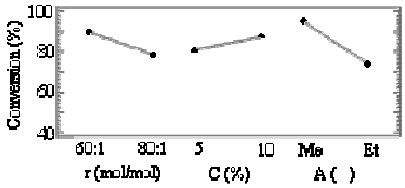
Os resultados obtidos para as variações de concentração de catalisador e razão molar álcool:ácido graxo, na etapa de esterificação, assim como o desvio padrão para cada reação e a média das conversões estão descritos na **Tabela 26**. Os resultados também foram graficados para melhor interpretação dos mesmos.

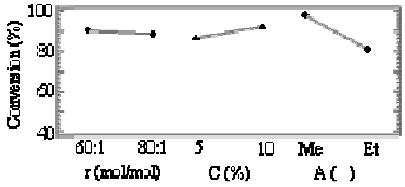
De acordo com a **Tabela 26**, podemos observar que, o aumento da razão de álcool e o uso de etanol acarreta em uma diminuição da conversão de ácido graxo em biodiesel. Esta diminuição pode ser devido a maior diluição do catalisador no meio reacional, quanto maior a quantidade de solvente menor a conversão. O metanol por ser mais reativo que o etanol apresentou maior conversão, ficando os resultados dentro das normas da ANP. Enquanto que, conforme já era esperado, o aumento na concentração de catalisador favoreceu a conversão.

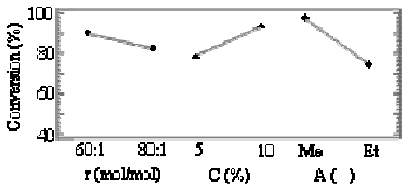
Tabela 26: Estudo dos efeitos da quantidade de catalisador, álcool e tipo de catalisador na reação de esterificação

nº	IA_o	*r*	*C*	*A*	IA_f	*Conv*	Efeitos
1		60:1	5,0	MeOH	1,00	90,83	
2		80:1	5,0	MeOH	1,86	82,94	
3		60:1	10,0	MeOH	0,54	95,05	
4	10,90	80:1	10,0	MeOH	0,44	95,96	r = -4,175 C = 9,265 A = -2,845
5		60:1	5,0	EtOH	1,37	87,43	
6		80:1	5,0	EtOH	2,25	79,36	
7		60:1	10,0	EtOH	0,64	94,13	
8		80:1	10,0	EtOH	0,82	92,48	
9		60:1	5,0	MeOH	0,40	97,42	
10		80:1	5,0	MeOH	0,28	98,19	
11		60:1	10,0	MeOH	0,52	96,65	
12	15,50	80:1	10,0	MeOH	2,17	86,00	r = -11,31 C = 6,375 A = -20,76
13		60:1	5,0	EtOH	2,94	81,03	
14		80:1	5,0	EtOH	8,16	47,35	
15		60:1	10,0	EtOH	2,44	84,26	
16		80:1	10,0	EtOH	2,70	82,58	
17		60:1	5,0	MeOH	0,19	98,33	
18		80:1	5,0	MeOH	0,35	96,93	
19		60:1	10,0	MeOH	0,28	97,54	
20	11,40	80:1	10,0	MeOH	0,21	98,16	r = -1,4025 C = 5,7475 A = -17,0575
21		60:1	5,0	EtOH	2,31	79,74	
22		80:1	5,0	EtOH	3,38	70,35	
23		60:1	10,0	EtOH	1,82	84,04	
24		80:1	10,0	EtOH	1,30	88,60	
25		60:1	5,0	MeOH	0,29	98,23	
26		80:1	5,0	MeOH	0,61	96,28	
27		60:1	10,0	MeOH	0,46	97,20	
28	16,40	80:1	10,0	MeOH	0,29	98,23	r = -7,18 C =14,225 A =-22,64
29		60:1	5,0	EtOH	3,04	81,46	
30		80:1	5,0	EtOH	9,80	40,24	
31		60:1	10,0	EtOH	2,93	82,13	
32		80:1	10,0	EtOH	0,73	95,55	









Valores e gráficos dos efeitos experimentais foram obtidos com o Software STATISTICA v. 5.0

Além dos resultados demonstrados na **Tabela 26**, foi realizado um teste com o biodiesel proveniente da transesterificação utilizando 2% de NaOH e com índice de acidez inicial de 22,0 (veja **Tabela 25**). Porém, devido ao índice de acidez inicial muito alto, o biodiesel não atingiu as normas mesmo após a esterificação em nenhum dos casos estudados (**Tabela 27**).

Tabela 27: Resultados da esterificação do biodiesel transesterificado com 2% NaOH

Álcool	**% H_2SO_4**	**Razão Molar**	**IA**	**% AGL**
Etanol	5%	80:1	6,86	3,45
		60:1	9,63	4,84
	10%	80:1	9,97	5,01
		60:1	12,27	6,17
Metanol	5%	80:1	11,22	5,64
		60:1	2,61	1,31
	10%	80:1	12,54	6,31
		60:1	1,83	0,92

O biodiesel de mamona foi caracterizado inicialmente por infravermelho. No espectro (**Figura 41**) foram observados os estiramentos em 1731,61 cm^{-1} referente a carbonila de éster, em 3414,71 cm^{-1} referente ao OH e em 1178 cm^{-1} o estiramento relativo a ligação C–O do éster.

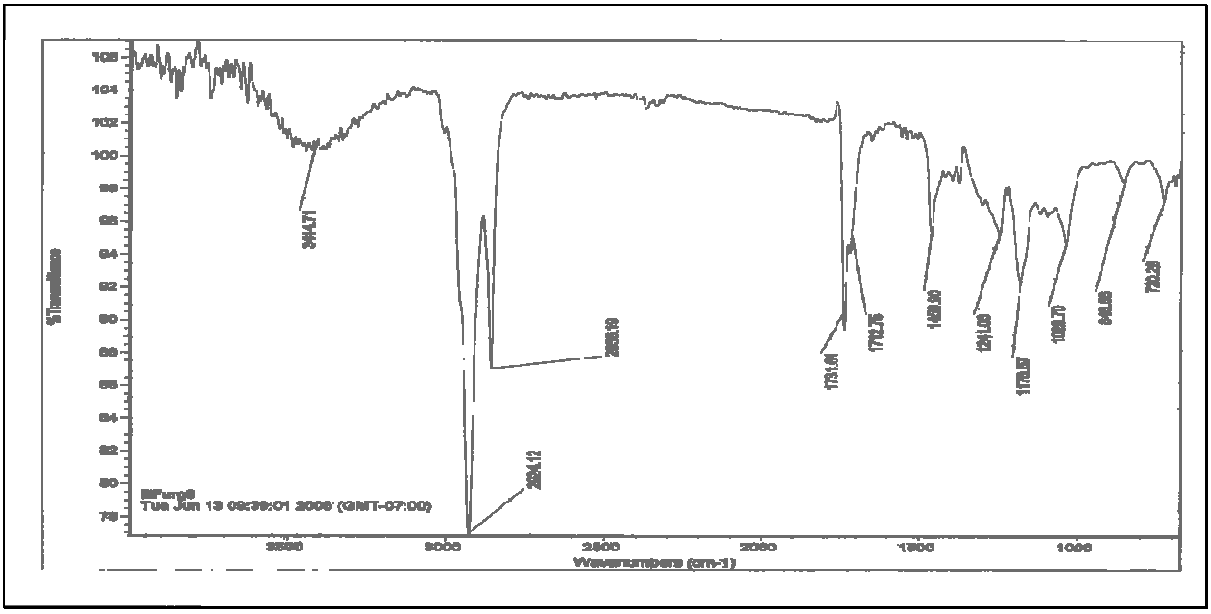


Figura 41: Espectro de Infravermelho para o biodiesel de mamona

Na caracterização por ressonância magnética de ^{1}H (**Figura 42**), o biodiesel de mamona demonstrou no espectro dois multipletes em 5,6-5,3 ppm relativos aos dois hidrogênios vinílicos H10 e H9, um multipleto em 4,1 ppm relativo aos hidrogênios do grupo CH_2 da etila. Observou-se também um multiplete referente ao hidrogênio da hidroxila em 3,6 ppm, um tripleto em 2,3 ppm relativo aos hidrogênios α-carbonila, os hidrogênios da cadeia graxa apresentaram um multiplete em 1,4 ppm e os hidrogênios terminais foram observados na forma de um tripleto em 0,90 ppm. No RMN de ^{13}C (**Figura 43**), observa-se o sinal referente a carbonila de éster em 174 ppm, em 132 e em 127 ppm encontram-se os carbonos vinílicos C10 e C9 respectivamente e em 60 ppm os carbonos referentes a etila.

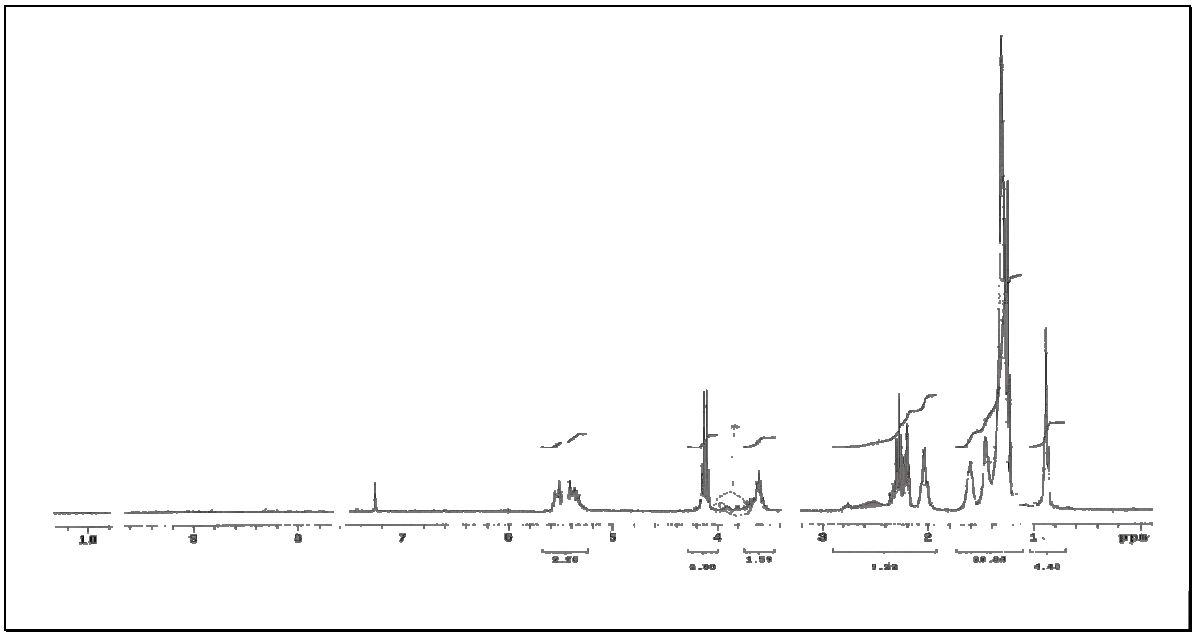


Figura 42: Caracterização por RMN ^{1}H do Biodiesel de Mamona

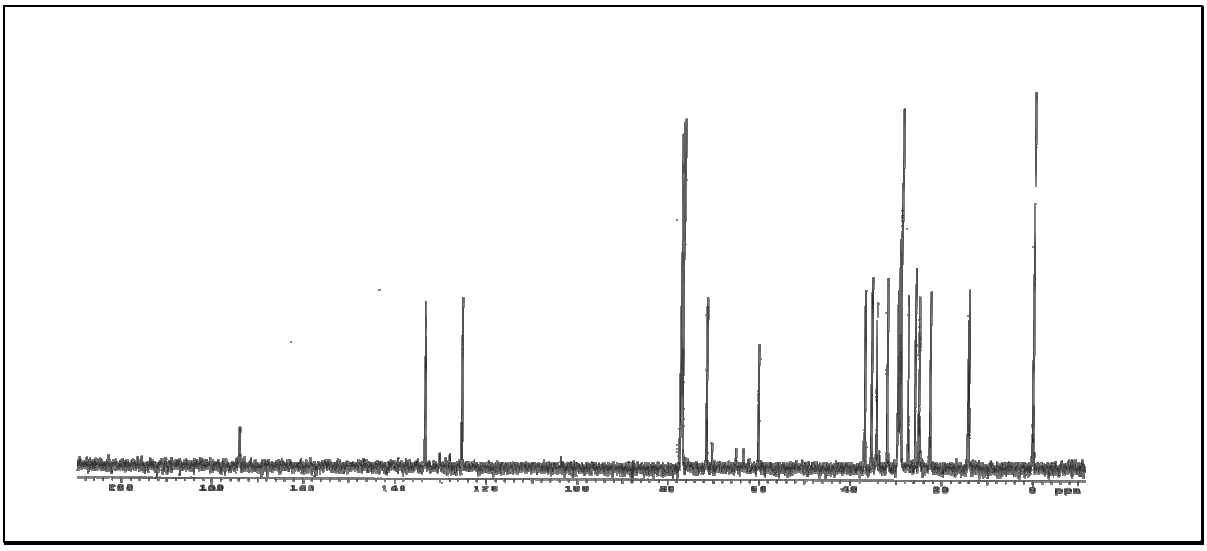


Figura 43: Caracterização por RMN ^{13}C do Biodiesel de Mamona

A análise da glicerina obtida no processo foi realizada pela empresa Solutech e os resultados obtidos estão apresentados na **Tabela 28**. A pureza desta ficou em aproximadamente 95%, apresentando teores de sulfato e cloreto um pouco acima do padrão. A maior quantidade de sulfato observada pode ser explicada pela presença do Na_2SO_4 proveniente da neutralização do catalisador que a após a filtração permaneceu na glicerina.

Tabela 28: Análise da Glicerina

Parâmetros determinados	Método	Resultado
Água	Karl Fischer (NBR 5758/86)	2,43% p
Cloreto	Cromatografia de Íons	154,3 ppm
Sulfato		12230,8 ppm
Teor de Glicerol	Cromatografia Gasosa	95,76% p
MONG (Matéria Orgânica Não Glicerol)	Cromatografia Gasosa	<0,10% p

Fonte: Solutech - Comércio e Serviço de Análises Químicas LTDA

Observando-se o cromatograma para o biodiesel de mamona (**Figura 44**) através da comparação com os padrões podemos que o teor de ricinoleato de etila é de aproximadamente 90,6% em um tempo de retenção de aproximadamente 7,5 min, confirmado através do estudo comparativo com o padrão comercial.

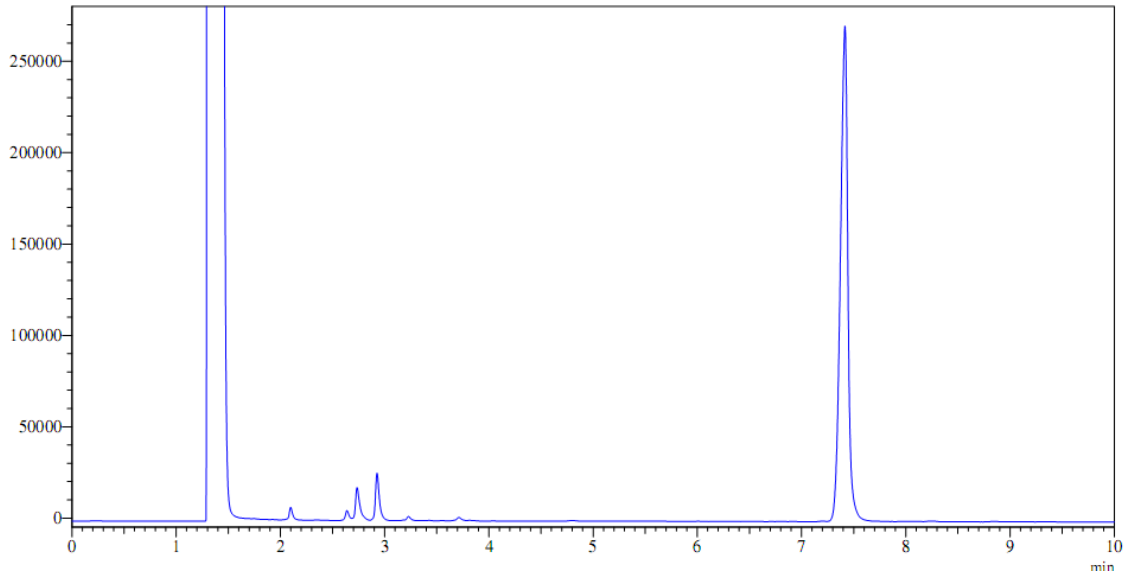


Figura 44: Cromatografia Gasosa do Biodiesel Etílico de Mamona

A determinação do teor de mono-, di- e tri-glicerídeos e glicerina livre no biodiesel de mamona está apresentada na **Figura 455**, sendo os resultados obtidos, 0,46%, 0,37%, 0% e 0,25% em massa, respectivamente. Estes parâmetros estão coerentes com as normas da ANP, 1%, 0,25%, 0,25%, respectivamente, exceto o teor de glicerina livre ficando fora da norma 0,02% em massa.

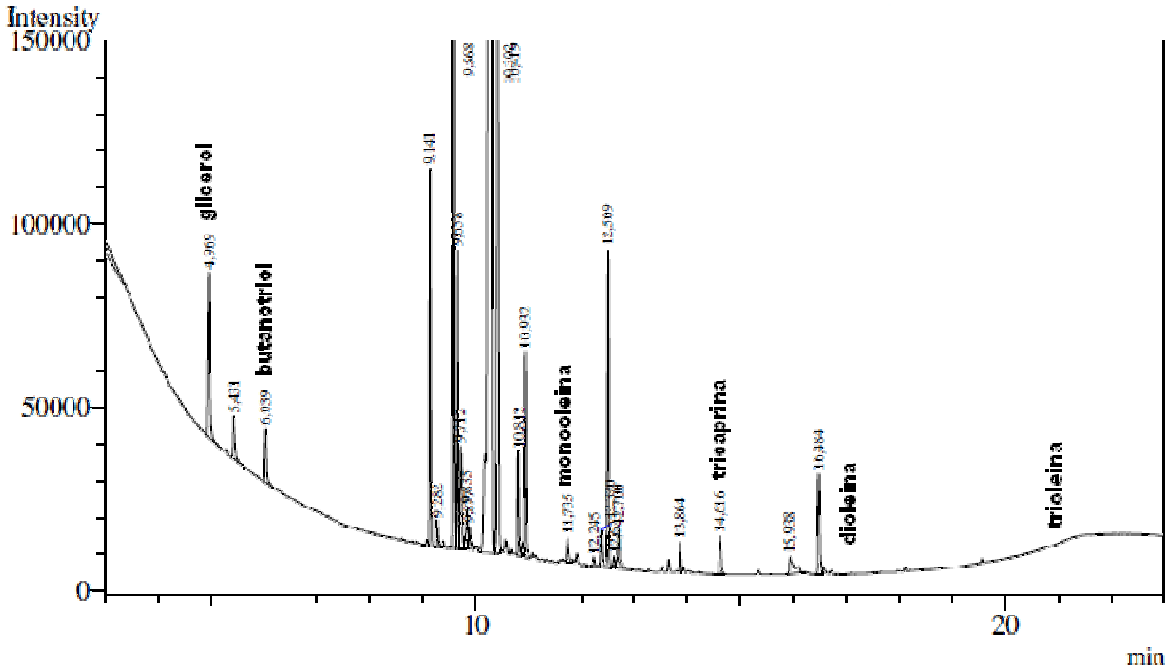


Figura 45: Determinação do teor de mono, di e triglicerídeos e glicerina livre no óleo de mamona

5. CONCLUSÕES

Levando-se em consideração os objetivos propostos e analisando os resultados obtidos para este trabalho, podemos observar que os mesmos foram atingidos.

Diversos trabalhos na literatura apontam a grande dificuldade de separação do biodiesel etílico ou metílico de mamona da glicerina durante o tratamento do processo. Através da acidificação da reação, foi possível obter uma separação de fases satisfatória, que não era observada sem esta etapa. Porém, a acidificação do meio levou à formação de ácidos graxos e para que o biodiesel ficasse dentro das normas, foram realizados diversos testes procurando determinar em que condições seria possível deixá-lo dentro das normas exigidas pela ANP. A acidificação além de promover a separação das fases, aumentou o rendimento de biodiesel uma vez que todo sabão formado durante a etapa de transesterificação foi transformado em ácido graxo que foi facilmente esterificado após a separação da glicerina. A glicerina foi obtida com aproximadamente 95% de glicerol e com aspecto límpido e incolor.

Podemos destacar que através deste novo processo foi possível obter um biodiesel com maior pureza, pois a determinação do teor de mono-, di- e tri-glicerídeos e glicerina livre apresentou teores de 0,46%, 0,37%, 0% e 0,25% em massa, respectivamente. Sendo estes parâmetros coerentes com as normas da ANP.

Finalmente, a metodologia desenvolvida neste trabalho para a síntese de biodiesel etílico de mamona será aplicada na unidade de transesterificação, adquirida através do projeto BIOSUL - Unidade Demonstrativa para Produção de Biodiesel de Mamona no Extremo Sul do RS, e o biodiesel produzido será utilizado nas frotas da prefeitura e da FURG.

6. PARTE EXPERIMENTAL

6.1 Materiais

Os reagentes foram obtidos comercialmente e utilizados conforme comprados. As vidrarias e os equipamentos adotados nos procedimentos foram os de uso convencional em laboratório, entre eles: provetas, pipetas, buretas, balões de vidro, placas de agitação magnética com aquecimento, evaporador rotatório, bomba de vácuo, etc...

6.2 Métodos

6.2.1 – Reação de transesterificação (1ª Etapa)

Em um balão colocou-se 100g de óleo, e sob agitação a temperatura de 60ºC adicionou-se solução alcoólica (etanol ou metanol) a uma razão molar de 1:6, juntamente com catalisador (NaOH) 1% em massa com relação ao óleo. Manteve-se a temperatura constante por uma hora acompanhando por Cromatografia em Camada Delgada (CCD), utilizando como eluente uma mistura de hexano:acetato de etila, 7:3.

6.2.2 – Adição de Ácido Sulfúrico

Após uma hora de reação, foi adicionado ao balão, contendo a mistura reacional, ácido sulfúrico em quantidade estequiométrica para neutralizar o hidróxido de sódio adicionado à reação. Manteve-se a temperatura e a agitação constante por mais meia hora.

6.2.3 – Separação das Fases

6.2.3.1 Tratamento A

Após a etapa de adição de ácido sulfúrico, colocou-se a reação em funil de decantação para separar o biodiesel do glicerol. Após a separação, filtrou-se a fase inferior (glicerol + sal da neutralização) em funil de Büchner para retirar o sal (Na_2SO_4). Retirou-se o álcool de ambas as fases, pesou-se e calculou-se os rendimentos.

6.2.3.2 Tratamento B

Após a etapa de adição de ácido sulfúrico, filtrou-se a reação em funil de Büchner para obter o sal (Na_2SO_4) e colocou-se em funil de decantação. Após a separação, retirou-se o álcool de ambas as fases, pesou-se e calculou-se os rendimentos.

6.2.3.3 Tratamento C

Após a etapa de adição de ácido sulfúrico, filtrou-se a reação em funil de Büchner para obter o sal (Na_2SO_4), e retirou-se todo o álcool. Colocou-se em funil de decantação, e após a separação das fases, pesou-se e calculou-se os rendimentos.

6.2.3.4 Tratamento D

Colocou-se a reação em funil de decantação, lavou-se a mistura reacional com água destilada a 80ºC, para separar o biodiesel da glicerina.

6.2.4 – Reação de Esterificação (2ª Etapa)

A esterificação foi conduzida com base na metodologia adotada por Martín e colaboradores[95], que consiste na utilização de ácido sulfúrico como catalisador nas concentrações de 5 e 10% em peso, com relação ao teor de ácido graxo livre no

biodiesel e álcool (etanol ou metanol), numa razão molar de 80:1 e 60:1 álcool/ácido graxo. O biodiesel utilizado apresentava um índice de acidez entre 7 e 14 mg de KOH/g. A metodologia foi aplicada no biodiesel obtido através da catálise alcalina.

A esterificação foi realizada a 60ºC durante 1 hora. Após este período o biodiesel foi lavado com uma solução de carbonato de potássio 1% (100mL) e com água destilada (100mL) para a remoção de todo o ácido sulfúrico residual. Ao biodiesel foram adicionados 100mL de acetato de etila e sulfato de magnésio para a retirada da água do mesmo. Após, o acetato foi evaporado e foi determinado o índice de acidez do biodiesel final.

O produto obtido foi submetido à caracterização por RMN de ^{13}C e ^{1}H, Infravermelho, Cromatografia Gasosa acoplada ao Detector de Ionização em Chama (GC-FID).

Fórmula Molecular: $C_{20}H_{38}O_3$. **Massa Molecular**: 326 u.m.a. **Aspecto**: óleo amarelo. **CCD**: Rf = 0,8; AcOEt:Hex (3:7).

IV (NaCl, filme): cm^{-1} (intensidade) 3414 (F), 2924 (F); 2856 (F), 1731 (m); 1712 (f), 1459 (f), 1241 (f), 1029 (f), 848 (f), 720 (f).

RMN – ^{1}H (400 MHz, TMS) δ 5,3 (m, 2H); 4,2 (q, 2H); 3,8 (m, 1H); 3,6 (m, 4H); 2,32 (m, 2H); 1,85 (t, 2H); 1,5 (d, 1H); 1,31 (m, 20H) 0,8 (t, 3H).

RMN – ^{13}C (200 MHz, $CDCl_3$) δ 174; 133; 125; 72; 60; 36; 35; 34; 32; 29; 27; 25; 22; 14.

6.2.5 – Procedimentos Analíticos:

Índice de Acidez:

Os ácidos graxos presentes no óleo e no biodiesel foram determinados como % ácido oléico, de acordo com o método oficial AOCS Ca 5ª-40[96].

Cromatografia em Camada Delgada:

A formação dos ésteres etílicos do óleo de mamona na mistura reacional foi analisada por cromatografia em camada delgada com sílica gel. Utilizou-se como solvente hexano:acetato de etila 7:3 (v/v).

Análise por Cromatografia Gasosa:

A formação dos ésteres etílicos foi analisada em um cromatógrafo gasoso Shimadzu QP2010 com detector de ionização em chama. A coluna capilar (polietilenoglicol) usada tem um comprimento de 30m com diâmetro interno de 0,25mm Rtx (30m x 0,25mm x 0,25 µm). Nitrogênio foi utilizado como gás de arraste a uma taxa constante de 1mL.min^{-1}. A temperatura da coluna foi programada de 80 a 180ºC (a uma taxa de 10ºC.min^{-1}) e de 180 a 240ºC (a uma taxa de 7ºC.min^{-1}) com temperatura do injetor e do detector de 250 e 260ºC, respectivamente.

Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear:

Os espectros de RMN ^{1}H e RMN ^{13}C foram obtidos em espectrômetros Bruker DPX, que operam na freqüência de 400MHz. Os deslocamentos químicos (δ) estão relacionados em ppm em relação ao padrão interno (TMS, utilizado como padrão interno para os espectros de RMN ^{1}H e $CDCl_3$ para os espectros de RMN ^{13}C), colocando-se entre parênteses a multiplicidade (s = singleto, sl = singleto largo, d = dubleto, dd = duplo dubleto, td = triplo dubleto, dl = dubleto largo, t = tripleto, q = quarteto, m = multipleto), o número de hidrogênios deduzidos da integral relativa e a constante de acoplamento (*J*) expressa em Hertz (Hz).

Determinação de glicerina total e do teor de triglicerídeos em biodiesel de mamona:

Os teores de glicerina total e triglicerídeos foram determinados por volumetria seguindo a metodologia proposta pela norma ABNT NBR 15344.[97]

Determinação do teor de mono, di e triglicerídeos e glicerina livre em biodiesel de mamona:

Os teores de mono, di e triglicerídeos e glicerina livre foram determinados por Cromatografia Gasosa. Na **tabela 29**, estão listadas as soluções estoques empregadas no preparo das curvas analíticas necessárias para a determinação destes teores.

Tabela 29: Soluções estoques utilizadas para a determinação do teor de mono, di e triglicerídeo e glicerina livre

	Concentração das soluções estoque (mg/L)	Concentrações das soluções usadas no preparo das curvas analíticas (mg/L)				
Glicerol	500	0,625	1,875	3,125	4,375	6,25
Monooleina	5000	12,500	31,250	62,500	93,750	125,00
Dioleina	5000	6,250	12,500	25,000	43,750	62,500
Trioleina	5000	6,412	12,825	25,650	44,888	64,125
1,2-butanotriol	1000	13,500	13,500	13,500	13,500	13,500
Tricaprina	8000	100	100	100	100	100

O princípio do método é baseado na análise por GC, após sililação com MSTFA. A calibração é feita pelo uso de 2 padrões internos (1,2-butanotriol e tricaprina) e 4 materiais de referência (glicerol, monooleína, dioleína e trioleína). Mono-, di- e trigliceridеos são determinados por comparação aos padrões de monooleina, dioleina e trioleina, respectivamente.

Para construção da curva analítica, são preparadas 5 soluções padrões acrescidas dos padrões internos butanotriol e tricaprina. A seguir, são adicionados 100 µL do derivatizante. Espera-se de 15 a 20 min para ocorrer a reação, dilui-se a solução com 8 mL de heptano e injeta-se 1 µL no GC-FID. Constroem-se as curvas analíticas para cada um dos compostos plotando-se a área do pico padrão/área do pico do padrão interno *versus* concentração do padrão/concentração do padrão interno. Obtem-se a equação da reta e o valor de r para cada composto.

Para a quantificação da amostra, pesa-se aproximadamente 100 mg do biodiesel, adicionam-se os padrões internos e o derivatizante. Aguarda-se de 15 a 20 min, faz-se a diluição com heptano e injeta-se 1 µL no GC-FID.

A identificação dos picos é feita por comparação dos tempos de retenção com os dos padrões. A quantificação é feita por padronização interna usando-se as curvas analíticas.

Condições do Método GC-FID:

Injetor PTV: temperatura inicial de 100℃ com rampa de 200 ℃/min até 200℃ e a seguir rampa de 400℃/min até 400℃; modo de injeção direta; gás carreador: H_2 na vazão de 3 mL/min.

Forno: 50℃ mantido por 1 min com rampa de 10℃/min até 110℃, a seguir rampa de 40℃/min até 200° e por último rampa de 15℃/min até 380℃, com tempo total de análise de 25 min.

Coluna: ZB-5HT (5% fenil 95% metilpolisiloxano), 15mx0,25 mm d.i.x0,10 µm espessura de filme

Detector FID: 390℃

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] Ferrari, R.A.; Oliveira, V.; Scabio, A., Biodiesel de Soja – Taxa de Conversão em Ésteres Etílicos, Caracterização Físico-Química e Consumo em Gerador de Energia, *Química Nova* 28, **2005**,19.

[2] Zhang, Y.; Dubé, M.A.; McLean, D.D.; Kates, M. Biodiesel production from waste cooking oil: 1. Process design and technological assessment, *Bioresource Technology* 89, **2003**, 1.

[3] Canoira, L.; Alcântara, R.; García-Martínez, M. J.; Carrasco, J.,Biodiesel from Jojoba oil-wax: Transesterification with methanol and properties as a fuel, *Biomass and Bioenergy*; 30, **2006**, 76.

[4] Ma, F.; Hanna, M.A., Biodiesel production: a review, *Bioresource Technology* 70, **1999**, 1.

[5] Aracil, J., Vicente, G. e Martínez, M.; Integrated biodiesel production: a comparison of different homogeneous catalysts systems, *Bioresource Technology;* 92, **2004**, 297.

[6] Canoira, L.; Alcântara, R.; Amores, J.; Fidalgo, E.; Franco, M.J.; Navarro, A., Catalytic production of biodiesel from soy-bean oil, used frying oil and tallow, *Biomass and Bioenergy*; 18, **2000**, 515.

[7] Park, D.E.; Jeong, G.T; Yang, H.S., Optimization of transesterification of animal fat ester using response surface methodology, *Bioresource Technology*, 100, **2009**, 25

[8] Gürü, M., Artukoglu, B. D, Keskin, A., Koca, A.; Biodiesel production from waste animal fat and improvement of its characteristics by synthesized nickel and magnesium additive, *Energy Conversion and Management*, 50, **2009**, 498

[9] Jacobson, K.; Gopinath, R.; Meher, L. C.; Dalai, A. K. , Solid acid catalyzed biodiesel production from waste cooking oil; *Applied Catalysis B: Environmental*, 85, **2008**, 86.

[10] Encinar, J.M., González, J.F., Rodriguez-Reinares, A.; Biodiesel from Used Frying Oil. Variables Affecting the Yields and Characteristics of the Biodiesel, *Ind. Eng. Chem. Res.,* 44, **2005**, 5491.

[11] Leung, D.Y.C., Guo, Y.; Transesterification of neat and used frying oil: Optimization for biodiesel production, *Fuel Processing Technology*, 87, **2006**, 883.

[12] Chisti, Y.; Biodiesel from microalgae, *Biotechnology Advances*, 25, **2007**, 294.

[13] Meng, X.; Yang, J.; Xu, X.; Zhang, L.; Nie, Q.; Xian, M., Biodiesel production from oleaginous microorganisms, *Renewable Energy*, 34, **2009**, 1.

[14] Silva, S. D. A.; A Cultura da Mamona na região de clima temperado: informações preliminares; EMBRAPA Clima Temperado, Pelotas, RS, **2005**

[15] Morón-Villarreyes J.A., Soldi, C., Amorim, A. M., Pizzolatti, M.G., Mendonça Jr, A. P. e D'Oca, M. G. M.; Diesel/biodiesel proportion for by-compression ignition engines; *Fuel* 86, **2007,** 1977.

[16] Diário Oficial da União de 14 de janeiro de 2005.

[17] Diário Oficial da União de 14 de março de 2008.

[18] www.mda.gov.br

[19] Fukuda, H.; Kondo, A.; Noda, H., Biodiesel fuel production by transesterification of oils, *Journal of Bioscience and Bioengineering,* 92, **2001,** 405.

[20] Chew, T.L., Bhatia, S.; Catalytic processes towards the production of biofuels in a palm oil and oil palm biomass-based biorefinery, *Bioresource Technology*, 99, **2008**, 7911.

[21] Leevijit, T., Tongurai, C., Prateepchaikul, G., Wisutmethangoon, W.; Performance test of a 6-stage continuous reactor for palm methyl ester production, *Bioresource Technology*, 99, **2008**, 214.

[22] Li, X., Lu, G., Guo, Y., Wang, Y., Zhang, Z., Liu, X.; A novel solid superbase of Eu_2O_3/Al_2O_3 and its catalytic performance for the transesterification of soybean oil to biodiesel, *Catalysis Communication*, 8, **2007**, 1969.

[23] Shu, Q., Yang, H., Qing, S., Zhu, G., Synthesis of biodiesel from soybean oil and methanol catalyzed by zeolite beta modified with La^{3+}, *Catalysis Communication*, 8, **2007**, 2159.

[24] Boocock, D.G.B., Zhou, W., Konar, S.K.; Ethyl Esters from Single-Phase Base-Catalyzed Ethanolysis of Vegetable Oils, *Journal of American Oil Chemists Society*, 80, **2003**, 367.

[25] Goodwin, J. G.; Lotero, E.; Liu, Y.; Lopez, D. E.; Suwannakarn, K.; Bruce, D. A., Synthesis of Biodiesel via Acid Catalysis**,** *Industrial & Engineering Chemistry Research,* 44, **2005**, 5353.

[26] Naik, A.N.; Meher, L.C.; Sagar, D.V., Technical aspects of biodiesel production by transesterification—a review, *Renewable & Sustainable Energy Reviews* 10, **2006,** 248.

[27] Marchetti, J.M.; Miguel, V.U.; Errazu, A.F., Possible methods for biodiesel production, *Renewable & Sustainable Energy Reviews,* 11, **2007,** 1300.

[28] Karaosmanoglu, F.; Cigizoglu, K.B.; Tüter, M.; Ertekin, S., Investigation of the Refining Step of Biodiesel Production, *Energy and Fuels*; 10, **1996**, 890.

[29] Vicente, G., Martínez, M., Aracil, J.; Optimization of Brassica carinata Oil Methanolysis for Biodiesel Production, *Journal of American Oil Chemists Siciety,* 82, **2005**, 899.

[30] Chadah, A., Karmee, S.K.; Preparation of biodiesel from crude oil of Pongamia pinnata, *Bioresource Technology*, 96, **2005**, 1425.

[31] Holser, R.A., Harry-O'Kuru, R.; Transesterified milkweed (Asclepias) seed oil as a biodiesel fuel, *Fuel*, 85, **2006**, 2106.

[32] Vicente, G., Martínez, M., Aracil, J.; A Comparative Study of Vegetable Oils for Biodiesel Production in Spain, *Energy & Fuels,* 20, **2006**, 394.

[33] Naik, S.N., Meher, L.C., Dharmagadda, V.S.S.; Optimization of alkali-catalyzed transesterification of Pongamia pinnata oil for production of biodiesel, *Bioresource Technology*, 97, **2006**, 1392.

[34] Oliveira, L.S., Franca, A.S., Camargos, R.R.S., Ferraz, V.P.; Coffee oil as a potential feedstock for biodiesel production, *Bioresource Technology*, 99, **2008**, 3244.

[35] Sharma, Y.C., Singh, B.; Development of biodiesel from karanja, a tree found in rural India, *Fuel*, 87, **2008**, 1740.

[36] Alamu, O.J., Waheed, M.A., Jekayinfa, S.O.; Effect os ethanol-palm kernel oil ratio on alkali-catalyzed biodiesel yield, *Fuel*, 87, **2008**, 1529.

[37] Obibuzor, J. U., Abigor, R. D. e Okiy, D. A.; Recovery of oil *via* acid-catalyzed transesterification, *Journal of American Oil Chemists Society,* 80, **2003**, 77.

[38] Dubé, M. A., Ataya, F. e Ternan, M.; Acid-Catalyzed Transesterification of Canola Oil to Biodiesel under Single- and Two-Phase Reaction Conditions, *Energy and Fuels,* 21, **2007**, 2450.

[39] Santacesaria, E.; Di Serio, M.; Tesser, R.; Dimiccolli, M.; Cammarota, F.; Nastasi, M.; Synthesis of biodiesel via homogeneous Lewis acid catalyst *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical;* 239, **2005**, 111.

[40] Xie, W. e Li, H.; Transesterification of Soybean Oil to Biodiesel with Zn/I_2 Catalyst, *Catalysis Letters;* 107, **2006**, 25.

[41] Suarez, P. A. Z.; Abreu, F. R.; Lima, A. G.; Hamú, E. H.; Wolf, C.; Utilization of metal complexes as catalysts in the transesterification of Brazilian vegetable oils with different alcohols, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical;* 209, **2004**, 29.

[42] Neto, B. A. S.; Alves, M.B.; Lapis, A.A.M.; Nachtigal, F.M.; Eberlin, M.N.; Dupont, J.; Suarez, P.A.Z., 1-n-Butyl-3-methylimidazolium tetrachloro-indate ($BMI{\cdot}InCl_4$) as a media for the synthesis of biodiesel from vegetable oils, *Journal of Catalysis*; 249, **2007**, 154

[43] Shanks, B. H., Mbaraka, I. K. e McGuire, K. J.; Acidic Mesoporous Silica for the Catalytic Conversion of Fatty Acids in Beef Tallow, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 45, **2006**, 3022.

[44] Xie, W., Peng, H. e Chen, L.; Alumina-supported potassium iodide as a heterogeneous catalyst for biodiesel production from soybean oil, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical;* 246, **2006**, 1

[45] Furuta, S., Matsuhashi, H. e Arata, K.; Biodiesel fuel production with solid amorphous-zirconia catalysis in fixed bed reactor, *Biomass and Bioenergy*; 30, **2006**, 870

[46] Xie, W.; Peng, H.; Li, H., Calcined Mg-Al hydrotalcites as solid base catalysts for methanolysis of soybean oil, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical;* 255, **2006**, 24

[47] Wang, Y.; Liu, X.; He, H.; Zhu, S., Transesterification of soybean oil to biodiesel using SrO as a solid base catalyst; *Catalysis Communications*; 8, **2007**, 1107

[48] Gandía, L. M.; Arzamendi, G.; Campo, I.; Arguiñarena, E.; Sánchez, M.; Montes, M., Synthesis of biodiesel with heterogeneous NaOH/alumina catalysts: Comparision with homogeneous NaOH, *Chemical Engineering Journal;* 134, **2007**, 123

[49] Zong, M. H.; Duan, Z.Q.; Lou, W.Y.; Smith, T.J.; Wu, H., Preparation of a sugar catalyst and its use for highly efficient production of biodiesel, *Green Chemistry*; 9, **2007**, 434

[50] Toda, M.; Takagaki, A.; Okamura, M.; Kondo, J.N.; Hayashi, S.; Domen,K. e Hara, M., Biodiesel made with sugar catalyst, *Nature*, 438, **2005**, 178.

[51] Dubé, M.A., Tremblay, A. Y. e Liu, J.; Biodiesel production using a membrane reactor, *Bioresource Technology*; 98, **2007**, 639

[52] Vital, J.; Guerreiro, L.; Castanheiro, J.E.; Fonseca, I.M.; Martin-Aranda, R.M.; Ramos, A.M., Transesterification of soybean oil over sulfonic acid functionalised polymeric membranes, *Catalysis Today;* 118, **2006**, 166

[53] Kitiyanan, B.; Jitputti, J.; Rangsunvigit, P.; Bunyakiat, K.; Attanatho, L.; Jenvanitpanjakul, P.; Transesterification of crude palm kernel oil and crude coconut oil by different solid catalysts, *Chemical Engineering Journal*; 116, **2006**, 61

[54] Guomin, X., Bo, X., Lingfeng, C., Ruiping, W. e Lijing, G.; Transesterification of palm oil with methanol to biodiesel over a KF/Al_2O_3 heterogeneous base catalyst, *Energy and Fuels*; 21, **2007**, 3109

[55] Casanave, D.; Bournay, L.; Delfort, L.; Hillion, G.; Chodorge, J. A., New heterogeneous process for biodiesel production: A way to improve the quality and the value of the crude glycerin produced by biodiesel plants, *Catalysis Today*; 106, **2005**, 190.

[56] Arzamendi, G., Campoa, L., Arguinarena, E., Sanchez, M., Montes, M., Gandia, L.M.; Synthesis of biodiesel with heterogeneous NaOH/alumina catalysts: comparision with homogeneous NaOH, *Chemical Engineering Journal.,* 134, **2007**, 123.

[57] Barakos, N., Pasias, S., Papayannakos, N.; Transesterification of triglycerides in high and low quality oil feeds over na HT2 hydrotalcite catalyst, *Bioresource Technology*, 99, **2008**, 5037.

[58] Suppes, G.J., Dasari, M.A., Doskocil, E.J., Mankidy, P.J., Goff, M.J.; Transesterification of soybean oil with zeolite and metal catalysts, *Applied Catalysis A: General*, 257, **2004**, 213.

[59] Albuquerque, M.C.G., Jimenez-Urbistondo, I., Santamaria-Gonzales, I., Merida-Robles, J.M., Moreno-Tost, R., Rodriguez-Castellon, E., Jimenez-Lopez, A., Azevedo, D.C.S., Cavalcante Jr., C. L., Maireles-Torres, P.; CaO supported on mesoporous silicas as basic catalysts for transesterification reactions, *Applied Catalysis A: General*, 334, **2008**, 35.

[60] Meneghetti, S.M.P., Ferreira, D. A.C., Meneghetti, M.R., Wolf, C.R.; Methanolysis of soybean oil in the presence of tin(IV) complexes, *Applied Catalysis A: General*, 317, **2007**, 58

[61] Liu, D., Xu, Y. e Zeng, L.; A novel enzymatic route for biodiesel production from renewable oils in a solvent-free medium, *Biotechnology Letters*; 25, **2003**, 1239.

[62] Akin, A.N., Yagiz, F. e Kazan, D.; Biodiesel production from waste oils by using lípase immobilized on hydrotalcite and zeolites *Chemical Engineering Journal;* 134, **2007**, 262

[63] Du, W., Li, L., Liu, D., Wang, L., Li, Z.; Lipase-catalyzed transesterification of rapeseed oils for biodiesel production with a novel organic solvent as the reaction medium, *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, 43, **2006**, 58

[64] Liu, D., Wang, L., Du, W., Li, L., Dai, N.; Lipase-catalyzed biodiesel production from soybean oil deodorizer distillate with absorbent present in tert-butanol system, *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, 43, **2006**, 29

[65] Prasad, R.B.N., Modi, M.K., Reddy, J.R.C., Rao, B.V.S.K.; Lipase-mediated conversion of vegetable oils into biodiesel using ethyl acetate as acyl acceptor, *Bioresource Technology*, 98, **2007**, 1260.

[66] Koo, Y.M.; Ha, S.H.; Lan, M.N.; Lee, S.H.; Hwang, S.M.; Lipase-catalized biodiesel production from soybean oil in ionic liquids, *Enzyme and Microbial Technology;* 41, **2007**, 480

[67] Tan, T., Lu, J., Nie, K., Xie, F., Wang, F.; Enzymatic synthesis of fatty acid methyl esters from lard with immobilized Candida sp. 99-125, *Process Biochemistry*, 42, **2007**, 1367.

[68] Prasad, R.B.N., Modi, M.K., Reddy, J.R.C., Rao, B.V.S.K.; Lipase-mediated transformation of vegetable oils into biodiesel using propan-2-ol as acyl acceptor, *Biotechnology Letters*, 28, **2006**, 637.

[69] Oliveira, A.C., Rosa, M.F.; Enzymatic Transesterification of Sunflower oil in an Aqueous-Oil Biphasic System, *JAOCS*, 83, **2006**, 21

[70] Tan, T., Nie, K., Xie, F., Wang, F.; Lipase catalyzed methanolysis to produce biodiesel: Optimization of the biodiesel production, *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, 43, **2006**, 142

[71] Foglia, T. A.; Nelson, L.A.; Marmer, W.N., Lipase-catalyzed production of biodiesel, *Journal of American Oil Chemists Society,* 73, **1996**, 1191.

[72] Mittelbach, M., Lipase catalyzed alcoholysis of sunflower oil, *Journal of American Oil Chemists Society,* 63, **1990**, 168.

[73] Tüter, M.; Köse, Ö.; Aksoy, H.A., Immobilized Candida antarctica lipase-catalyzed alcoholysis of cotton seed oil in a solvent-free medium, *Bioresource Technology*, 83, **2002,** 125.

[74] Royon, D.; Daz,M.; Ellenrieder,G.; Locatelli, S., Enzymatic production of biodiesel from cotton seed oil using t-butanol as a solvent, *Bioresource Technology,* 98, **2007,** 648.

[75] Watanabe, Y.; Shimada,Y.; Sugihara,A.; Tominaga, Y., Conversion of degummed soybean oil to biodiesel fuel with immobilized Candida antarctica lípase, *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, 17, **2002**, 151

[76] Abigor, R.D.; Uadia, P.O.; Foglia, T.A.; Haas, M.J.; Jones, K.C.; Okpefa, E.; Obibuzor, J.U.; Bafor, M.E., Lipase-catalysed production of biodiesel fuel from some Nigerian lauric oils, *Biochemical Society Transactions*, 28, **2000**, 979.

[77] Park, E.Y., Sato, M., Kojima, S.; Lipase-catalyzed biodiesel production from waste activated bleaching earth as raw material in a pilot plant, *Bioresource Technology*, 99, **2008**, 3130.

[78] Thomas, D. e Selmi, B., Immobilized Lipase-Catalyzed Ethanolysis of Sunflower Oil in a Solvent-Free Medium, *Journal of American Oil Chemists Society,* 75, **1998**, 691.

[79] Salis, A., Pinna, M., Monduzzi, M., Solinas, V.; Biodiesel production from triolein and short chain alcohols through biocatalysis, *Journal of Biotechnology*, 119, **2005**, 291

[80] Demirbas, A., Biodiesel from vegetable oils via transesterification in supercritical methanol, *Energy Conversion and Management*; 43, **2002**, 2349

[81] Zhu, S., Wang, T. e He, H.; Continuous production of biodiesel fuel from vegetable oil using supercritical methanol process, *Fuel*; 86, **2007**, 442

[82] Madras, G. e Varna, M.N.; Synthesis of Biodiesel from Castor Oil and Linseed Oil in Supercritical Fluids, *Ind. Eng. Chem. Res.;* 46, **2007**, 1

[83] Andrade, J. B.; Pinto, A.C.; Guarieiro, L.L.N.; Rezende, M. J.C.; Ribeiro, N.M.; Torres, E.A.; Lopes, W.A.; Pereira, P.A.P., Biodiesel: An Overview, *J. Braz. Chem. Soc.;* 16, **2005**, 1313

[84] Alvarez-Builla, J.; Hernando, J.; Leton, P.; Matia, M.P.; Novella, J.L., Biodiesel and FAME synthesis assisted by microwaves: Homogeneous batch and flow processes, *Fuel*; 86, **2007**, 1641

[85] Plank, C. e Lorbeer, E.; Simultaneous determination of glycerol, and mono-, di- and triglycerides in vegetable oil methyl esters by capillary gas chromatography, *Journal of Chromatography A*; 697, **1995**, 461

[86] Vaughn, S. F. e Holser, R. A.; Evaluation of biodiesels from several oilseed sources as environmental friendly contact herbicides, *Industrial Crops and Products*; 26, **2007**, 63

[87] Dalai, A. K.; Issariyakul, T.; Kulkarni, M.G., Production of biodiesel from waste fryer grease using mixed methanol/ethanol system, *Fuel Processing Technology;* 88, **2007**, 429

[88] Encinar, J. M.; González, J. F. E; Rodríguez-Reinares, A.; Ethanolysis of used frying oil. Biodiesel preparation and characterization, *Fuel Processing Technology;* 88, **2007**, 513

[89] Meneghetti, S. M. P.; Meneghetti, M. R.; Wolf, C. R.; Silva, E. C.; Lima, G. E. S.; Silva, L. L.; Serra, T. M.; Cauduro, F.; Oliveira, L. G., Biodiesel from Castor Oil: A Comparison of Ethanolysis versus Methanolysis, *Energy and Fuels,* 20, **2006,** 2262.

[90] Meneghetti , S. M. P.; Meneghetti, M. R.; Wolf, C. R.; Silva, E. C.; Lima, G. E. S.; Coimbra, M. A.; Soletti, J. I.; Carvalho, S.H.V, Ethanolysis of castor and cottonseed oil: A systematic study using classical catalysts, *Journal of American Oil Chemists Society,* 83, **2006,** 819.

[91] Perin, G., Álvaro, G., Westphal, E., Viana, L.H., Jacob, R.G., Lenardão, E.J. e D'Oca, M.G.M.; Transesterification of castor oil assisted by microwave irradiation; *Fuel* 87, **2008**, 2838.

[92] Fernando, S.D.; Adhikari, S. e Haryanto, A.; Hydrogen production from glycerin by steam reforming over nickel catalysts, *Renewable Energy*, 33, **2008**, 1097.

[93] Gupta, R.B.; Byrd, A.J. e Pant, K.K.; Hydrogen production from glycerol by reforming in supercritical water over Ru/Al_2O_3 catalyst, *Fuel*, 87, **2008**, 2956.

[94] Fernando, S.D.; Adhikari, S. e Haryanto, A.; Production of hydrogen by steam reforming of glycerin over alumina-supported metal catalysts, *Catalysis Today*, 129, **2007**, 355.

[95] Martín, M. A., Berrios, M., Siles, J., Martín, A.; A kinetic study of the esterification of free fatty acids (FFA) in sunflower oil, *Fuel*, 86, **2007**, 2383.

[96] Moretto, E. e Fett, R.; Óleos e Gorduras Vegetais: Processamento e Análise, *Ed. UFSC*; 2ª Edição, 1989.

[97] Diário Oficial da União de 20 de março de 2008 – Resolução ANP nº007 de 19 de março de 2008.