



**PROGRAMA DE RECURSOS HUMANOS DA
AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO (PRH-25)
PARA O SETOR DE PETRÓLEO E GÁS PRH-
ANP/MCT**



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA**

**Atividade Catalítica em Sistemas Homogêneos e
Heterogêneos na Produção do Biodiesel Utilizando a
Reação de Transesterificação a partir do Óleo de Soja**

Adriano Almeida Silva

Campina Grande – PB

Julho 2007

Adriano Almeida Silva

Adriano Almeida Silva

Atividade Catalítica em Sistemas Homogêneos e Heterogêneos na Produção do Biodiesel Utilizando a Reação de Transesterificação a partir do Óleo de Soja

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química UFCG/CCT/DEQ, como requisito parcial para obtenção de Mestre em Engenharia Química.

Orientadora: Dr^a Maria Wilma Nunes Cordeiro Carvalho

Campina Grande - PB

Julho 2007

DIGITALIZAÇÃO:
SISTEMOTECA - UFCG

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG

S586

2007 Silva, Adriano Almeida.

Atividade catalítica em sistemas homogêneos e heterogêneos na produção do biodiesel utilizando a reação de transesterificação a partir do óleo de soja / Adriano Almeida Silva. — Campina Grande: 2007.

98f. : il.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia.

Referências.

Orientadora: Dr^a. Maria Wilma Nunes Cordeiro Carvalho.

1. Biodiesel. 2. Transesterificação. 3. MCM-41. I. Título.

CDU 662.756.3

Atividade Catalítica em Sistemas Homogêneos e Heterogêneos na Produção do Biodiesel Utilizando a Reação de Transesterificação a partir do Óleo de Soja

Esta Dissertação foi julgada e aprovada para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química na sua forma final promovido pela Universidade Federal de Campina Grande.

Campina Grande, 30 de julho de 2007.

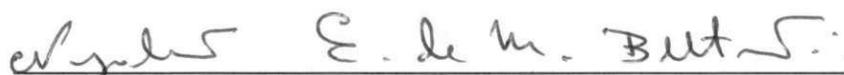
BANCA EXAMINADORA



Dr^a Maria Wilma Nunes Cordeiro Carvalho (Orientadora – UAEG - UFCG)



Líbia de Sousa Conrado Oliveira (Examinadora Interna – UAEG - UFCG)



Napoleão Esberard de Macêdo Beltrão (Examinador Externo – EMBRAPA)

DEDICATÓRIA

*À Deus pela força e equilíbrio;
A minha família: meu pai, minha mãe, aos
meus irmãos, minha namorada e a todos os
membros que a compõe.*

AGRADECIMENTOS

Primeiramente e principalmente a Deus pelo o amparo, pela saúde, pelo equilíbrio e pela capacitação de vencer todos os obstáculos.

A minha família, principalmente aos meus pais (Egídio e Mirian), meus irmãos (Adriana e Alisson) e meus avôs e tios que sempre acreditaram no meu potencial e me estimularam sempre nos momentos difíceis.

A Julianne, minha querida e amada namorada, agradeço pela paciência, dedicação e carinho em todas as fases da minha vida.

A minha orientadora Dr^a Maria Wilma Nunes Cordeiro Carvalho, pela grande paciência, compreensão, amizade, sugestões, críticas, oportunidade de realizar este trabalho competente e acima de tudo pela contribuição direta para o sucesso de minha carreira acadêmica.

A todos os meus amigos e colegas de Pós-Graduação da UFCG e do laboratório de catálise: Gustavo Arante, Gilson Pereira, Ricardo Silvestre, Fabiano Gonçalves, Wellington, Kleber Leite, Júnior, Almir, Rômulo Charles, Adriano Elísio, Lionete, Camila, Aroldo, Mônica, Jailson, Cláudia e Josieles meus sinceros agradecimentos pela ajuda prestada nas mais diversas ocasiões, pela amizade e pelo o companheirismo.

Ao professor Donato Alexandre Gomes Aranda pela oportunidade e disponibilidade de realizar as análises no Laboratório de Tecnologia Verde - GreenTec, pela amizade, pela sabedoria, pelo espírito científico, pelo estímulo, pela atenção e pelo apoio incondicional.

A todos os amigos que fiz na Universidade Federal do Rio de Janeiro: Antony, Marcos, Alexandre, Milton, Carolina Silva, Luciana Camacho, Carla, Alex Miranda e Reinaldo Jordão agradeço pelo companheirismo, pela força e pela importante ajuda para a conclusão dessa dissertação.

RESUMO

Com a crise energética mundial e com o aquecimento do planeta Terra, tornou-se interessante a busca por combustíveis alternativos, limpos, biodegradáveis, renováveis e com menores custos na sua produção em relação ao óleo diesel, onde esse combustível alternativo é chamado de biodiesel. Esta dissertação tem como objetivo principal avaliar e desenvolver o processo de transesterificação com auxílios de catalisadores heterogêneos do tipo MCM – 41 de óleo vegetal de soja na obtenção do biodiesel. Para isto, foi necessário sintetizar e caracterizar o catalisador MCM – 41, impregnar diferentes percentagens de óxido de molibdênio sobre o suporte da MCM-41, analisar a eficiência dos processos de transesterificação de biodiesel pela rota homogênea e heterogênea e finalmente caracterizar o óleo de soja e biodiesel. A fase da MCM-41 foi obtida após a síntese; Por análises de DRX comprova-se a manutenção de fase da MCM-41 após a calcinação onde observou-se aumento da intensidade no DRX indicando uma maior ordenação da MCM-41; Foi mantida a ordenação da MCM-41 após a calcinação e a mistura física com o Molibdênio (Mo) através da MET; Foi obtido o biodiesel na rota homogênea com a reação de transesterificação a partir do óleo de soja e utilizando o álcool etílico com o catalisador NaOH numa conversão (teor de ésteres) de 60,89%, com as especificações de acordo com as normas da ANP; Foi obtido o biodiesel utilizando os catalisadores heterogêneos MCM-41, 5%MoMCM-41, 10%MoMCM-41 e 15%MoMCM-41 com rendimentos superiores do obtido pelo óxido de níbio e por fim que os catalisadores MCM-41, 5%MoMCM-41 apresentaram conversões na produção do biodiesel aproximadamente 96% e 49%, respectivamente, inferiores as zeólitas ácidas.

Palavras-chave: Biodiesel, Transesterificação, MCM-41.

ABSTRACT

With world-wide the energy crisis and the heating of the planet Land, the search for alternative, clean, biodegradable fuels became interesting, renewed and with lesser costs in its production in relation to the oil diesel, where this alternative fuel is called biodiesel. This dissertation has as objective main to evaluate and to develop the process of transesterification with aids of heterogeneous catalyts of type MCM - 41 of vegetal oil of soy in the attainment of biodiesel. For this, it was necessary to synthesize and to characterize catalyts MCM - 41, to impregnate different molybdenum oxide percentages on the support of the MCM-41, to analyze the efficiency of the processes of transesterification of biodiesel for the homogeneous and heterogeneous route and finally to characterize the oil of soy and biodiesel. The results had shown that a phase of the MCM-41 was gotten synthesize after DRX analysis proves the maintenance of phase of the MCM-41, after the calcinations increased the intensity in the DRX indicating a bigger ordinance of the MCM-41; The ordinance of the MCM-41 was kept after the calcinations and the physical mixture with the Molybdenum (Me) through the MET; Biodiesel in the homogeneous route with the reaction of transesterification from the soy oil was gotten and using the et synthesize etilic alcohol with the NaOH catalyts a conversion of 60.89%, with the specifications in accordance with the norms of the ANP; Biodiesel was gotten using the heterogeneous catalyts MCM-41, 5%MoMCM-41, 10%MoMCM-41 and 15%MoMCM-41 with superior incomes of the gotten one for the o l oxidation finally of niobium and the catalyts MCM-41, 5%MoMCM-41 had approximately presented conversions in the production of biodiesel 96% and 49% respectively inferiors the acid zeolites.

Keyword: Biodiesel, Transesterification, MCM-41.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1	Reação de esterificação.....	36
FIGURA 2	Reação de transesterificação.....	37
FIGURA 3	Fluxograma do processo de produção de biodiesel.....	38
FIGURA 4	Representação esquemática da estrutura da MCM 41.....	58
FIGURA 5	Poros hexagonais da MCM-41.....	59
FIGURA 6	Isotermas de adsorção / dessorção de N ₂ da MCM-41.....	59
FIGURA 7	Processo de produção do biodiesel.....	62
FIGURA 8	Separação de fases do biodiesel.....	62
FIGURA 9	Equipamento para a produção de biodiesel composto de: Reator PARR 4842, manômetro, agitador e sistema de aquecimento.....	63
FIGURA 10	Processo de lavagem do biodiesel.....	64
FIGURA 11	Aquecimento do Biodiesel.....	65
FIGURA 12	Anton Paar DNA 4500.....	66
FIGURA 13	Viscosímetro Cinemático CT 2000 – Cannon.....	67
FIGURA 14	Espectro Fotômetro G-1080 (340/950nm) Quimis.....	68
FIGURA 15	Tubos de ensaios com amostras de biodiesel.....	68
FIGURA 16	Análise do glicerol enzimático.....	69
FIGURA 17	Shimadzu, Gas Chromatograph a) CG-2010 e b) CG-2014.....	70
FIGURA 18	Difratograma de Raios-X da MCM-41 sintetizada.....	75
FIGURA 19	Difratograma de Raios-X do MCM-41 calcinada.....	76
FIGURA 20	Difratograma de Raios-X de 5%, 10% e 15% MoMCM-41.....	77
FIGURA 21	Micrografia obtida por MET da MCM-41 (a) seca e (b) após tratamento térmico.....	77
FIGURA 22	Micrografia obtida por MET do (a) 5%MoMCM-41 e (b) 10%MoMCM-41.....	78
FIGURA 23	Micrografia obtida por MET do (a) 15%MoMCM-41 e (b).25%MoMCM-41.....	78
FIGURA 24	EDX do suporte de MCM-41 seca.....	79
FIGURA 25	EDX da amostra com 5% MoMCM-41.....	79
FIGURA 26	EDX da amostra com 10% MoMCM-41.....	80

LISTA DE TABELAS

TABELA 1	Comparação das propriedades do óleo diesel e biodiesel.....	30
TABELA 2	Especificações do biodiesel B100.....	32
TABELA 3	Características físico-químicas do biodiesel de soja por via etílica.....	81
TABELA 4	Análises do óleo de soja e o biodiesel etílico.....	82
TABELA 5	Rendimento das amostras do biodiesel.....	83
TABELA 6	Análises de viscosidade e densidade das diferentes amostras de biodiesel.....	83
TABELA 7	Análise do Glicerol Enzimático das amostras do biodiesel.....	84
TABELA 8	Análise do glicerol enzimático de amostras do biodiesel usando catalisador do tipo MCM-41.....	85
TABELA 9	Análise Cromatográfica do biodiesel.....	85

LISTA DE SIGLAS E SÍMBOLOS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ANP	Agência Nacional do Petróleo Gás e Biocombustível
ASTM	American Society for Testing and Materials
BET	Determinação da Área Específica, Volume e Tamanho dos Poros
B 20	Biodiesel à 20 % misturado com 80 % do óleo diesel
B 100	Biodiesel Puro
CATI	Coordenadoria de Assistência Técnica Integral
CEPLAC	Comissão Executiva do Plano da Lavoura Cacaueira
CG	Cromatográfico de Gás
DRX	Difração de Raios-X
GLP	Gás Liquefeito de Petróleo
IA	Índice de Acidez
INT	Instituto Nacional de Tecnologia
IPI	Instituto de Pesquisas Tecnológicas
IS	Índice de Saponificação
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada
K – 10	Tipo de Argila
MCM	Mesoporous Crystalline Material
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
M41S	Mesoporous Sieves
OVEG	Programa de Óleo Vegetal
PI	Patente de Invenção
PROÁLCOOL	Programa Nacional do Alcool
RMN ¹ H	Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio
PROBIODIESEL	Programa Brasileiro de Desenvolvimento Tecnológico do Biodiesel
TPD	Termodesorção Programada de Piridina
UFC	Universidade Federal do Ceará
USP	Universidade de São Paulo
VOs	Óleos Vegetais

UNIDADES

Å	Ângstron
°C	Graus Celsius
Psi	Pressão por Polegada Quadrada
µL	Microlitros

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	17
1.1 Justificativa	20
1.2 Objetivos	20
1.2.1 <i>Objetivo geral</i>	20
1.2.2 <i>Objetivos específicos</i>	21
2 FUNDAMENTAÇÃO TEORICA.....	22
2.1 Introdução	22
2.2 O Biodiesel no Mundo	25
2.3 O Biodiesel no Brasil	27
2.4 Especificações do Biodiesel.....	30
2.5 Matérias-Primas Utilizadas na Produção do Biodiesel.....	31
2.5.1 <i>O uso direto de óleos</i>	33
2.6 Processos de Produção de Biodiesel.....	34
2.6.1 <i>Pirólise ou craqueamento térmico</i>	34
2.6.2 <i>Microemulsões</i>	34
2.6.3 <i>Esterificação</i>	35
2.6.4 <i>Transesterificação</i>	36
2.6.4.1 <u>Preparação da matéria-prima</u>	38
2.6.4.2 <u>Transesterificação supercrítica com metanol</u>	38
2.6.4.3 <u>Separação de fases</u>	38
2.6.4.4 <u>Recuperação e desidratação do álcool</u>	39
2.6.4.5 <u>Destilação da glicerina</u>	39
2.6.4.6 <u>Purificação do biodiesel</u>	39
2.7 Análises do Produto e Especificações	40
2.8 Outros Aspectos Técnicos	40
2.8.1 <i>A importância da rota metílica e etílica</i>	40
2.8.2 <i>Biodiesel como aditivo</i>	41
2.9 Tecnologias Estudadas para Obtenção do Biodiesel.....	42
2.9.1 <i>Catálise homogênea</i>	42
2.9.2 <i>Catálise heterogênea</i>	47
2.10 Materiais Mesoporosos	57

3 MATERIAIS E MÉTODOS	60
3.1 Materiais.....	60
3.2 Metodologia da Síntese da MCM-41	60
3.3 Produção do Biodiesel na Rota Homogênea	61
3.4 Produção do Biodiesel Rota Heterogênea	63
3.5 Análises.....	65
3.5.1 Densidade	65
3.5.2 Viscosidade Cinemática	66
3.5.3 Glicerol enzimático	67
3.5.4 Cromatografia gasosa	69
3.6 Caracterização do Catalisador	70
3.6.1 Difração de Raios-X	70
3.6.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).....	71
3.7 Caracterização do Óleo de Soja.....	71
3.7.1 Índice de acidez	72
3.7.2 Determinação de umidade a 85°C	72
3.7.3 Determinação de alcalinidade livre (catalisador ativo), alcalinidade total(catalisador ativo + sabão), e alcalinidade combinada (sabão), na mistura reacional do biodiesel.....	73
4 RESULTADOS E DISCURSÕES.....	75
4.1 Difração de Raios-X	75
4.1.1 MCM – 41 sintetizado.....	75
4.1.2 Difração de Raios-X da MCM-41 calcinada	75
4.1.3 Difração de Raios-X das misturas MoMCM-41	76
4.2 Microscopias Eletrônicas de Transmissões (MET).....	77
4.3 Obtenção do Biodiesel pela Rota Etilica e Fase Homogênea.....	80
4.4 Obtenção do Biodiesel pela Rota Metilica e Fase Heterogênea	82
5 CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES	87
SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	88

1 INTRODUÇÃO

Rudolph Christian Carl Diesel, engenheiro franco-alemão, criou em 1895, um motor para que fosse utilizado para o desenvolvimento agrícola dos países, onde o combustível fosse produzido por óleos vegetais. A invenção deste motor foi mostrada em 1900 na Exposição Mundial de Paris, usando óleo de amendoim como combustível. Após sua morte, foi criado um óleo sujo e grosso, mais barato que os combustíveis existentes à época chamada em sua homenagem, de óleo Diesel. Desta época até a década de 70, o petróleo e seus derivados eram abundantes e de baixo custo, diminuindo o interesse pela utilização de óleos vegetais (TAPANES, 2006).

No começo da década de 70, houve duas crises do petróleo, levando a um grande aumento dos preços, e assim aumentando o interesse por óleos vegetais. Este interesse voltou a cair na década de 80, devido à nova queda do preço do petróleo (SANTOS, 2007)

No início da década de 90, começaram a surgir preocupações de ordem ambiental, devido à situação energética mundial, visto que a maior parte de toda a energia consumida no mundo provém do petróleo e seus derivados, do carvão e do gás natural, além disso, essas fontes são limitadas com previsão de esgotamento no futuro. O maior vilão é o combustível diesel, onde é queimado pelas usinas termoeletricas dos países desenvolvidos, pelos caminhões e navios do mundo inteiro (FAGUNDES, 2006).

Diversos estudos sobre o emprego de fontes renováveis têm intensificado, devido à crise energética e o superaquecimento global do planeta Terra. Esses estudos estão desenvolvendo combustíveis não poluentes de biomassa na produção de biodiesel, tendo como proposta básica à transformação de matéria-prima renovável em combustíveis alternativos aos clássicos combustíveis derivados de petróleo, com baixo custo de produção e, sobretudo de menor impacto ambiental (FERRARI *et al.*, 2005).

Nesse contexto, os óleos vegetais aparecem como alternativa viável frente ao diesel utilizado em motores de ignição por compressão, sendo seu uso restringido por algumas propriedades, como sua alta viscosidade, baixa volatilidade e poliinsaturação. Os óleos mais empregados como matéria primas na produção do diesel vegetal (biodiesel), dentre elas podem citar: *óleos Vegetais* (os óleos de soja,

de babaçu, de amendoim, de algodão, de oiticica, de pinhão manso, de girassol, de dendê, de mamona, de canola (colza), de milho, de pequi, etc), gorduras de animais (como o sebo bovino e óleos de peixes), óleos e gorduras residuais (esgotos municipais, águas residuais de processos de certas indústrias) (KOUTROBRAS, 1999).

A soja é uma das oleaginosas que produz o biodiesel e é uma planta existente nas regiões Sul e Sudeste do Brasil. Está sendo utilizada como combustível renovável, ecologicamente correto, chegando a uma capacidade na extração do óleo vegetal de 18 a 20% de sua massa (LIMA, 1997).

Os processos utilizados para a obtenção do biodiesel são a transesterificação, a esterificação, o craqueamento catalítico, a pirólise e a microemulsificação. De acordo com Dunn *et al.*, (1994) a transesterificação tem se apresentado como a melhor opção, visto que o processo é relativamente simples, obtendo-se como produto principal, ésteres etílicos ou metílicos (Biodiesel) e o glicerol que é a parte mais densa. As propriedades do biodiesel são similares às do óleo, onde podem ser obtida por meio de duas rotas, uma homogênea e outra heterogênea. Na rota homogênea são utilizados catalisadores (alcóxidos ou hidróxidos) que se dissolvem com o álcool na produção do biodiesel e podem ser recuperados depois de ter formado o mesmo, mas o processo é muito caro e dispendioso para recuperá-los, já na rota heterogênea é utilizado catalisadores conhecidos como peneiras moleculares, onde podem ser recuperados e reutilizados varias vezes na produção do biodiesel, passando por um processo de ativação ou não. Esta ultima rota, vem em busca de baratear a produção do biodiesel, pois o que torna caro no processo de produção do biodiesel é o preço do catalisador, usado para acelerar a reação de transesterificação (MA & HANNA, 1999).

Desde 2001 os pesquisadores procuram baratear o processo de fabricação do biodiesel utilizando catalisadores reaproveitáveis, ou seja, catalisadores heterogêneos que sejam reutilizados na fabricação do combustível. (LEE, *et al.*, 2004).

No início de 1992 foram descobertos por Breck *et al.* (1992) materiais mesoporosos da família M41S (Mesoporous Sieves) que é uma classe de matérias com mesoporos ordenados com diâmetros de poros na faixa de 2 a 50nm. Dentro dessa classe de matérias tem dado maior ênfase ao estudo da peneira molecular é o

MCM – 41 (Mesoporous Crystalline Material), um material com arranjo mesoporoso hexagonal (NEVES, 2003).

Um dos catalisadores heterogêneos que pode ser usado para a obtenção do biodiesel são os mesoporosos como o MCM (diâmetro de poro 25 Å, área superficial 800m²/g) com propriedades básicas ou ácidas sendo largamente estudados na literatura e empregados com sucesso em reações envolvendo moléculas de alto peso molecular. Esse tipo de catalisador heterogêneo apresenta-se como potencial candidato a esse tipo de processo. Vale dizer que cerca de 90% dos processos catalíticos na indústria química utilizam catalisadores heterogêneos por vantagens significativas: a) menor contaminação dos produtos; b) facilidade de separação do catalisador do meio reacional; c) possibilidade de reaproveitamento do catalisador; d) diminuição dos problemas de corrosão. Por outro lado, esses sistemas podem apresentar problemas de transferência de massa, sobretudo em reações envolvendo moléculas de alto peso molecular (CORMA, 1995).

1.1 Justificativa

O consumo de combustíveis fósseis derivados do petróleo apresenta um impacto significativo na qualidade do meio ambiente. A poluição do ar, as mudanças climáticas, os derramamentos de óleo e a geração de resíduos tóxicos são resultados do uso e da produção desses combustíveis. A poluição do ar das grandes cidades é, provavelmente, o mais visível impacto da queima dos derivados de petróleo. Uma vez que o biodiesel é uma fonte limpa e renovável de energia, um ótimo lubrificante que pode aumentar a vida útil do motor, com baixo risco de explosão, é de fácil transporte e armazenamento, o seu uso como combustível proporciona ganho ambiental para todo o planeta, não precisa de nenhuma adaptação em caminhões, tratores ou máquinas para que possa ser utilizado, esta pesquisa visa o desenvolvimento de um processo eficiente e barato para a sua produção.

O Brasil é um dos fortes candidatos a se tornar o primeiro em produção do biodiesel do mundo, por ter uma grande diversidade de oleaginosas e ter uma grande extensão territorial.

Além do mais, o Presidente da República sancionou a Lei nº 9.478, de 6 de agosto de 1997 diz que:

Art. 1º: Fica introduzido obrigatoriamente o biodiesel na matriz energética brasileira.

Art. 2º: A partir de 2007 até 2013 será misturado ao diesel 2 % de biodiesel e após 2013 será uma mistura de 5 % de biodiesel.

Desta forma, torna-se de grande vantagem à pesquisa e o desenvolvimento de novas tecnologias que venham a produzir o biodiesel de forma barata e eficiente contribuindo para diminuir o aquecimento do planeta.

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivo geral

Avaliar e desenvolver o processo de transesterificação com auxílios de catalisadores heterogêneos do tipo MCM – 41 de óleo vegetal de soja na obtenção do biodiesel.

1.2.2 Objetivos específicos

- Sintetizar e caracterizar o catalisador MCM – 41;
- Impregnar diferentes percentagens de óxido de molibdênio sobre o suporte da MCM-41;
- Analisar a eficiência dos processos de transesterificação de biodiesel pela rota homogênea e heterogênea.
- Caracterizar o óleo de soja e biodiesel;

2 FUNDAMENTAÇÃO TEORICA

2.1 Introdução

O diesel de petróleo, largamente utilizado nos dias atuais, apresenta grande potencial de poluição, por conter enxofre e nitrogênio. Os óxidos derivados destes compostos, juntamente com os produtos da combustão (CO e CO₂), contribuem para este potencial poluidor. As preocupações de ordem ambiental têm sido cada vez maiores, no sentido de diminuir a poluição, a fim de não prejudicar o desenvolvimento de gerações futuras (SANTOS 2007).

O biodiesel, por sua vez, comparado ao óleo diesel não possui enxofre, reduzindo em 90% as emissões de fumaça e em 78% as emissões de gás carbônico, considerando-se a reabsorção pelas plantas. Assim, sua combustão não gera estes compostos poluentes e, além disso, é produzido a partir de fontes biológicas renováveis e pode ser usado em qualquer motor de ciclo diesel, com pouca ou nenhuma necessidade de adaptação (LIMA, 2005).

O biodiesel pode ser um importante produto para exportação e para a independência energética nacional, associada à geração de emprego e renda nas regiões mais carentes do Brasil. Destaca-se que o Brasil importa, anualmente, cerca de 40 milhões de barris de óleo diesel, o que representa uma despesa na nossa balança de pagamentos de pelo menos 1,2 bilhões de dólares (LIMA, 2004).

Em 2001, o Brasil importou 20% do óleo diesel consumido. O Brasil é um país de destaque no cenário mundial de biocombustíveis. Na década de 70 foi implementado o Programa Nacional do Alcool – PROÁLCOOL para abastecer com etanol, de forma extensiva, veículos movidos normalmente à gasolina. Entre erros e acertos, esse programa apresentou um saldo positivo, pois as metas, apesar de muito ambiciosas, foram atingidas e superadas, demonstrando, sobretudo, a potencialidade brasileira para produção de biomassa para geração de energia (LIMA, 2005). Então, substâncias oriundas da biomassa, especialmente o biodiesel, têm chamado bastante atenção, não só pelas propriedades químicas e físicas, mas também pela possibilidade de a partir dele, constituir uma alternativa para se obter um combustível renovável, biodegradável e ambientalmente correto (FAGUNDES *et al.*, 2005).

O Brasil pela sua imensa extensão territorial, associada às excelentes condições climáticas, é considerado o paraíso para a produção de biomassa para fins alimentares, químicos e energéticos. Estudos divulgados pelo órgão encarregado da implementação do biodiesel nos Estados Unidos, afirma categoricamente que o Brasil tem condições de liderar a produção mundial de biodiesel, promovendo a substituição de, pelo menos, 60% do óleo diesel consumido no mundo (LIMA, 2004).

As matérias-primas e os processos para a produção de biodiesel dependem da região considerada. As diversidades sociais, econômicas e ambientais geram distintas motivações regionais para a sua produção e consumo.

A região semi-árida do Brasil abrange quase todos os estados da Região Nordeste e o norte de Minas Gerais. São regiões de convivência com secas periódicas e possuem grandes contingentes de miseráveis nas zonas rurais. Nessa região, as culturas energéticas podem se basear em lavoura de sequeiro, isto é, sem irrigação. A mamona e o algodão apresentam-se como viáveis, uma vez que tais culturas podem conviver com o regime pluviométrico do semi-árido. A mamoeira adapta-se muito bem ao clima e as condições de solos do semi-árido (LIMA, 2004).

Estudos realizados pelo Centro Nacional de Pesquisa do Algodão, da Empresa de Pesquisa Agropecuária – Embrapa vem disponibilizando cultivares de alta produtividade. A lavoura da mamona presta-se para a agricultura familiar, podendo apresentar economicidade elevada. A torta resultante da extração do óleo de mamona apresenta-se como ótimo adubo, encontrando aplicações na fruticultura, horticultura e floricultura, atividades importantes e crescentes nos perímetros irrigados nordestinos (LIMA, 2004).

A demanda mundial por combustíveis de origem renovável é crescente e o Brasil tem potencial para ser um grande exportador mundial, principalmente no contexto atual de mudanças climáticas. A produção de biodiesel é estratégica para o Brasil e podem significar uma revolução no campo, gerando emprego, renda e desenvolvimento para todo o país, especialmente para o Norte e o Nordeste (LIMA, 2005).

Um das culturas que vem se desenvolvendo no país, é a soja, cultivada nas regiões Sul e Sudeste em grande escala. A soja surgiu como importante nutriente em meados do primeiro milênio e tem sido cultivada na China há séculos, por mais de 5000 anos. Sua espécie mais antiga, a soja selvagem, crescia principalmente nas

terras baixas e úmidas, nas proximidades dos lagos e rios da China Central. Há três mil anos a soja se espalhou pela Ásia, onde começou a ser utilizada como alimento. Somente no século XVIII pesquisadores europeus iniciaram estudos do feijão da soja como fonte de óleo e nutriente animal (MESSINA *et al*, 1994).

A soja é uma leguminosa domesticada pelos chineses a cerca de cinco mil anos. Sua espécie mais antiga, a soja selvagem, crescia principalmente nas terras baixas e úmidas, junto aos juncos nas proximidades dos lagos e rios da China Central. Há três mil anos a soja se espalhou pela Ásia, onde começou a ser utilizado como alimento. Foi no início do século XX que passou a ser cultivada comercialmente nos Estados Unidos.

No Brasil, o grão chegou com os primeiros imigrantes japoneses em 1908, mas foi introduzida oficialmente no Rio Grande do Sul em 1914. Porém, a expansão da soja no Brasil aconteceu nos anos 70, com o interesse crescente da indústria de óleo e demanda do mercado internacional (TEEDE *et al*, 2001).

Atualmente o Japão consome grande parte da produção mundial de soja. Os Estados Unidos são responsáveis por cinquenta por cento da produção mundial, representando uma importante atividade econômica para o país. No Brasil encontramos cerca de trinta por cento da produção mundial, sendo o segundo maior produtor do mundo, seguido pela Argentina com dez por cento e demais países da América do Sul e África (MAGNONI, 2001).

O grão da soja dá origem a produtos e subprodutos utilizados atualmente pela agroindústria de alimentos e indústria química. A proteína de soja, importante subproduto, é incorporada em inúmeros produtos comestíveis (ingredientes de padaria, massas, produtos de carne, cereais, misturas preparadas, bebidas, alimentação para bebês, confecções e alimentos dietéticos) e também utilizada pela indústria de adesivos, alimentação animal, adubos, formulador de espumas, fabricação de fibra, etc.

O óleo de soja é composto por lipídico extraído do produto macerado e que representam 18 a 20% da composição nutricional da soja, sendo que encontramos a predominância de poliinsaturados (58%), monoinsaturados (23%) e pouca participação de saturados (15%) (TRINDADE, 2001).

2.2 O Biodiesel no Mundo

No início dos anos 90, o processo de industrialização do biodiesel foi iniciado na Europa. Portanto, mesmo tendo sido desenvolvido no Brasil, o principal mercado produtor e consumidor de biodiesel em grande escala foram a Europa (MAY, 2006).

As refinarias de petróleo da Europa têm buscado a eliminação do enxofre do óleo diesel. Como a lubricidade do óleo diesel mineral dessulfurado diminuiu muito, a correção tem sido feita pela adição do biodiesel, já que sua lubricidade é extremamente elevada. Esse combustível tem sido designado, por alguns distribuidores europeus, de "Super Diesel" (MAY, 2006).

A Alemanha estabeleceu um expressivo programa de produção de biodiesel a partir da canola (colza), sendo hoje o maior produtor mundial de biodiesel, com 2 bilhões de litros por ano. Não existe obrigatoriedade de mistura ao diesel, mas o biocombustível é vendido nos postos até mesmo puro, o que exige uma adaptação especial dos veículos de passeio.

O modelo de produção na Alemanha, assim como em outros países da Europa, tem características importantes. Nesse país, os agricultores plantam a canola para nitrogenar naturalmente os solos exauridos daquele elemento e dessa planta extraem óleo, que é a principal matéria-prima para a produção do biodiesel. Depois de produzido, o biodiesel é distribuído de forma pura, isento de qualquer mistura ou aditivação. Esse país conta com uma rede de mais de 1.000 postos de venda de biodiesel. Nesses postos, uma mesma bomba conta com dois bicos, sendo um para óleo diesel de petróleo e o outro, com selo verde, para biodiesel. Grande parte dos usuários misturavam, nas mais diversas proporções o biodiesel com o diesel comum, até ganhar confiança no biodiesel, cerca de 12% mais barato. Esse menor preço é decorrente da isenção de tributos em toda a cadeia produtiva do biodiesel (LIMA, 2004).

Com capacidade de 460 mil toneladas por ano, a França é atualmente o segundo maior produtor europeu de biodiesel. As motivações e os sistemas produtivos na França são semelhantes aos adotados na Alemanha, porém o combustível é fornecido no posto já misturado com o óleo diesel de petróleo na proporção atual de 5%. Contudo, esse percentual deverá ser elevado para 8%. Atualmente, os ônibus urbanos franceses consomem uma mistura com até 30% de biodiesel (LIMA, 2004).

A grande motivação dos Estados Unidos para o uso do biodiesel é a qualidade do meio ambiente. Os americanos estão se preparando, com muita seriedade, para o uso desse combustível especialmente nas grandes cidades. A capacidade de produção estimada é de 210 a 280 milhões de litros por ano. A percentagem que tem sido mais cogitada para a mistura no diesel de petróleo é a de 20% de biodiesel, mistura essa que tem sido chamada de B20. Os padrões para o biodiesel nos Estados Unidos são determinados e fixados pela norma ASTM D-6751. É importante ressaltar que o Programa Americano de Biodiesel é baseado em pequenos produtores (LIMA, 2004), que tem os seguintes destaques:

- A Lei do Senado S -517, de 25/04/2002, entre várias providências, cria o Programa de biodiesel com a meta de produção de 5 bilhões de galões anuais (20 bilhões de litros por ano).
- Uma Lei Estadual de Minnessota, de 15/03/2002, obriga que seja adicionado, pelo menos 2 % de biodiesel no óleo diesel mineral.
- No intuito de dar vazão aos estoques extras de óleo de soja, vários outros Estados americanos estão incentivando a transformação dos excedentes em biodiesel.
- A Comissão de Segurança Ambiental, depois de aprofundados estudos, recomendou a utilização de biodiesel nos ônibus de transporte escolar.
- A NASA (National Aeronautics and Space Administration) e as Forças Armadas Americanas consideram oficialmente o biodiesel, um combustível de excelência para qualquer motor do ciclo diesel.

Então, considerando que um litro de biodiesel equivale em capacidade energética veicular a 2,5 litros de álcool etílico, o programa americano de biodiesel equivale a 7 vezes o máximo atingido do programa brasileiro do álcool (PARENTE, 2003).

Na Malásia foi implementado um programa para a produção de biodiesel a partir do óleo de palma de dendê. O país é o maior produtor mundial desse óleo, com uma produtividade de 5.000 kg de óleo por hectare ano. A primeira fábrica entrou em operação em 2004, com capacidade de produção equivalente a 500 mil toneladas por ano (MEIRELLES, 2003).

Vários outros países têm demonstrado interesse no biodiesel, seja para produzir, seja para comprar e consumir. O Japão tem demonstrado interesse em importar biodiesel. Alguns países europeus, onde se incluem os países do norte e do leste, além da Espanha e da Itália, cogitam não somente produzir, mas também importar biodiesel. A questão ambiental constitui a verdadeira força motriz para a produção e consumo dos combustíveis limpos oriundos da biomassa, especialmente do biodiesel (MADRAS, 2004).

A produção de biodiesel nos países da União Européia durante 2001 aumentou em mais de 20 %, atingindo um total de 853.700 toneladas. França e Alemanha foram os maiores produtores europeus em 2001(MADRAS, 2004).

2.3 O Biodiesel no Brasil

No Brasil, desde a década de 20, o Instituto Nacional de Tecnologia – INT já estudava e testava combustíveis alternativos e renováveis. Desde a década de 70, por meio do INT, do Instituto de Pesquisas Tecnológicas – IPT e da Comissão Executiva do Plano da Lavoura Cacaueira – CEPLAC, vêm sendo desenvolvidos projetos de óleos vegetais como combustíveis, com destaque para o DENDIESEL (LIMA, 2005).

Na década de 70, a Universidade Federal do Ceará – UFC desenvolveu pesquisas com o intuito de encontrar fontes alternativas de energia. As experiências acabaram por revelar um novo combustível originário de óleos vegetais e com propriedades semelhantes ao óleo diesel convencional, o biodiesel (SANTANA, 2003)

Com o envolvimento de outras instituições de pesquisas, da PETROBRAS e do Ministério da Aeronáutica, foi criado o PRODIESEL em 1980. O combustível foi testado por fabricantes de veículos a diesel (ROSA, 2002).

A UFC (Universidade federal do Ceará) também desenvolveu o querosene vegetal de aviação para o Ministério da Aeronáutica. Após os testes em aviões a jato, o combustível foi homologado pelo Centro Técnico Aeroespacial. Em 1983, o Governo Federal, motivado pela alta nos preços de petróleo, lançou o Programa de Óleos Vegetais – OVEG, no qual foi testada a utilização de biodiesel e misturas combustíveis em veículos que percorreram mais de 1,0 milhão de quilômetros. É importante ressaltar que esta iniciativa, coordenada pela Secretaria de Tecnologia

Industrial, contou com a participação de institutos de pesquisa, de indústrias automobilísticas e de óleos vegetais, de fabricantes de peças e de produtores de lubrificantes e combustíveis. Embora tenham sido realizados vários testes com biocombustíveis, dentre os quais com o biodiesel puro e com uma mistura de 70% de óleo diesel e de 30% de biodiesel, cujos resultados constataram a viabilidade técnica da utilização do biodiesel como combustível, os elevados custos de produção, em relação ao óleo diesel, impediram seu uso em escala comercial. Recentemente, com a elevação dos preços do óleo diesel e o interesse do Governo Federal em reduzir sua importação, o biodiesel passou a ser visto com maior interesse. Em outubro de 2002, o Ministério da Ciência e Tecnologia lançou o Programa Brasileiro de Desenvolvimento Tecnológico do Biodiesel – PROBIODIESEL. Esse programa tem por objetivos desenvolver as tecnologias de produção e o mercado de consumo de biocombustíveis e estabelecer uma Rede Brasileira de Biodiesel que congregue e harmonize as ações de especialistas e entidades responsáveis pelo desenvolvimento desse setor da economia. O PROBIODIESEL também visa desenvolver e homologar as especificações do novo combustível e atestar a viabilidade e a competitividade técnica, econômica, social e ambiental, a partir de testes de laboratório, bancada e campo. Atualmente, muitas pesquisas e testes, voltados à utilização de biodiesel, estão sendo realizados no país. A Universidade Federal do Paraná vem desenvolvendo tecnologias para a produção de ésteres de óleo de soja, visando a sua mistura ao diesel, desde 1983 (LIMA, 2004).

Na região Nordeste do País, nos estados do Rio Grande do Norte, Piauí e Ceará existem projetos pilotos para a implantação de unidades processadoras de biodiesel, baseadas no óleo de mamona (FAGUNDES, 2005).

Recentemente, empresas da iniciativa privada e instituições públicas estabeleceram parcerias para fomentar o cultivo de mamona para a produção de biodiesel no Estado. Até 2007, a expectativa é de que sejam cultivados 70 mil hectares de mamona, que deverão atingir 66 dos 184 municípios do estado e que podem render 28 milhões de litros de biodiesel. Algumas cidades já começaram a utilizar o biodiesel, como Ribeirão Preto (SP), que já usa esse combustível em suas frotas de ônibus urbanos. O emprego de biodiesel nas empresas também está crescendo. Em São Paulo, a Coordenadoria de Assistência Técnica Integral – CATI utiliza em sua frota de tratores o biodiesel a base de óleo de girassol, sendo que

desde maio de 2003 todos os tratores do Núcleo de Produção de Sementes de Águas de Santa Bárbara, unidade da CATI passaram a ser movidos com uma mistura de 30% de óleo vegetal, 65% de óleo diesel e 5% de gasolina como solvente (FAGUNDES *et al.*, 2005).

As principais vantagens do biodiesel como combustível alternativo é o fato de ser biodegradável e não tóxico, assegurando o manuseio e transporte seguros; possuir boa lubricidade e poder aumentar a vida útil do motor; não conter sulfetos ou compostos sulfurados, contribuindo para a redução dos níveis de emissão de gases pelo motor; não conter aromáticos, reduzindo a emissão de particulados e problemas associados ao manuseio; poder ser produzido utilizando recursos locais, reduzindo a dependência em termos de importação de combustíveis e contribuindo para geração de empregos no setor primário; poder ser utilizado em motores a diesel sem alteração, e pode ser usado puro ou misturado com o diesel (RODRIGUES, 2006a). Entretanto, também existem desvantagens, onde o biodiesel tem o preço mais elevado que o óleo diesel; alguns problemas de incompatibilidade com elastômeros; formação de depósitos de carbono no motor; a maior emissão de óxido de nitrogênio, onde esta relacionado as estruturas moleculares dos ésteres que formam o biodiesel e ao aumento da pressão e temperatura da câmara de combustão no momento de ignição no motor diesel; menor estabilidade oxidativa, decorrente das ligações instauradas existentes na cadeias carbônicas provenientes dos ácidos graxos; maior ponto de nevoa, ou seja, maior temperatura inicial de cristalização do óleo e menor poder calorífico, ou seja, menor quantidade de energia desenvolvida por unidade de massa pelo biodiesel quando queimado (SOUSA, 2002).

O biodiesel tem propriedades melhores em relação ao óleo diesel. A Tabela 1 mostra que o biodiesel apresenta menor valor calorífico com uma maior viscosidade em relação ao óleo diesel.

Tabela 1: Comparação das propriedades do óleo diesel e biodiesel.

Propriedade	Óleo Diesel	Biodiesel
Massa específica (kg/L)	8,835	0,88
Valor Calórico (MJ/L)	38,3	33,3
Viscosidade (mm ² /s a 37,8°C)	3,86	4,7
Enxofre (%)	0,15	>0,01

Fonte: www.afdc.doe.gov

2.4 Especificações do Biodiesel

Independentemente a rota tecnológica de produção, a aceitação do biodiesel no mercado precisa ser assegurada e, para isso, é imprescindível que esse produto esteja dentro das especificações internacionalmente aceitas para o seu uso. No Brasil, estes parâmetros de qualidade foram inicialmente prefixados pela portaria ANP 255, cuja proposta foi baseada em normas já existentes na Alemanha (DIN) e nos Estados Unidos (ASTM) (KUSEC, 2004)

Os parâmetros que definem a qualidade do biodiesel são divididos em dois grupos, o primeiro contém aspectos gerais, os quais podem ser usados também como referência para o combustível diesel, o segundo refere-se à composição química e as purezas dos ácidos graxos presentes. Dentre os vários parâmetros, a viscosidade e a densidade apresentam-se como as principais propriedades, em virtude da influencia direta na qualidade do combustível, visto que são responsáveis pelo o controle do bombeamento e da circulação do combustível na câmara de injeção. Por isso, faz-se necessário o monitoramento dessas propriedades dentro de um nível aceitável proposto pelas normas referentes em todos os países.

A especificação brasileira é similar a europeia e americana, com alguma flexibilização para atender as características de matérias primas nacional. Esta especificação editada em portaria pela Agencia Nacional do Petróleo de Biocombustíveis – ANP é considerada adequada para evitar alguns problemas, inclusive observados na Europa. A especificação europeia determina expressamente o uso do álcool metílico para a produção de biodiesel. A especificação brasileira como a americana, não exigir o uso do álcool etílico. O ponto essencial é que a mistura do biodiesel com o diesel atenta a especificação do diesel, principalmente quanto às exigências do sistema de injeção, do motor, do sistema de filtragem e exaustão (FAGUNDES, 2006).

Através da Portaria 255 de 15 de setembro de 2003, a ANP estabeleceu especificações iniciais para o biodiesel puro a ser adicionado no óleo diesel automotivo para testes em frotas cativas ou em processo industrial específico nos termos da Portaria ANP 2740, de 25 de agosto de 2003. Posteriormente saiu a especificação definitiva para o biodiesel no Brasil (Tabela 2), através da portaria de número 42.

A especificação brasileira é similar à argentina, europeia e americana, com alguma flexibilização para atender às características de matérias-primas nacionais (TAPANES, 2006).

2.5 Matérias-Primas Utilizadas na Produção do Biodiesel

As matérias-primas para a produção de biodiesel são: óleos vegetais, gordura animal, óleos e gorduras residuais.

Óleos vegetais (VOs) e gorduras são basicamente compostos de triglicerídeos, ésteres de glicerol e ácidos graxos. O termo monoglicerídeo ou diglicerídeo refere-se ao número de ácidos. No óleo de soja, o ácido predominante é o ácido oléico, no óleo de babaçu, o laurídico e no sebo bovino, o ácido esteárico. Algumas fontes para extração de óleo vegetal, com potencial para ser utilizado na produção de biodiesel, são: bagaço de mamona, polpa do dendê, amêndoa do coco de dendê, amêndoa do coco de babaçu, semente de girassol, amêndoa do coco da praia, caroço de algodão, grão de amendoim, semente de canola, semente de maracujá, polpa de abacate, caroço de oiticica, semente de linhaça, semente de tomate e de nabo forrageiro (MARCHETTI, 2005).

Tabela 2: Especificações do biodiesel B100

Características	Unids.	ANP (Brasil)	Método		
			Resolução 129/01 (Argentina)	ASTM D 6751/02 (EUA)	EN/ISO (Europa)
Massa específica a 20°C	kg/m ³	850 – 900	875-900 a 15°C	-	860 – 900 a 15°C
Viscosidade a 40°C,	mm ² /s	2,5-5,5	3,5-5,5	1,9-6,0	3,5-5,5
Água e sedimentos, máx.	% volume	0,05	0,05	0,05	500mg/kg
Ponto de fulgor, mín.	°C	100	100	130	101
Destilação 90% máx.	°C	360 (95%)	-	360	-
Cinzas sulfatadas, máx.	% massa	0,02	-	0,02	0,02
Enxofre total, max.	mg/kg	10	10	500	10
Sódio + Potássio, máx	mg/kg	10	-	-	5
Cálcio + Magnésio, máx.	mg/kg	10	-	-	5
Fósforo, máx.	% massa	0,001	-	0,001	0,001
Corrosividade ao cobre (1 a 5)	-	1	-	3	1
Resíduo de carbono. Máx.	% massa	0,05	-	0,05	0,30
Número de Cetano, min.	-	45	46	47	51
Índice de iodo, máx	-	-	-	-	120
Índice de acidez, máx.	mg KOH/g	0,80	0,50	0,80	0,50
Glicerina livre, máx.	% massa	0,02	0,02	0,02	0,02
Glicerina total, máx.	% massa	0,25	0,24	0,24	0,24
Monoglicerídeos máx.	% massa	1,00	-	-	0,80
Diglicerídeos, máx.	% massa	0,25	-	-	0,20
Triglicerídeos, máx.	% massa	0,25	-	-	0,20
Metanol ou Etanol, máx.	% massa	0,5	-	-	0,2
Estabilidade à oxid. a 110°C, min.	h	6	-	-	6

Fonte: TAPANES, 2006.

Entre as gorduras animais, destacam-se o sebo bovino, os óleos de peixes, o óleo de mocotó, a banha de porco, entre outros, são exemplos de gordura animal com potencial para produção de biodiesel.

Os óleos e gorduras residuais, resultantes de processamento doméstico, comercial e industrial também podem ser utilizados como matéria-prima. Os óleos de

frituras representam grande um potencial de oferta. Um levantamento primário da oferta de óleos residuais de frituras, suscetíveis de serem coletados, revela um potencial de oferta no país superior a 30 mil toneladas por ano. Algumas possíveis fontes dos óleos e gorduras residuais são: lanchonetes e cozinhas industriais, indústrias onde ocorre a fritura de produtos alimentícios, os esgotos municipais onde a nata sobrenadante é rica em matéria graxa, águas residuais de processos de indústrias alimentícias (WATTS, 2006).

2.5.1 O uso direto de óleos

Historicamente, o uso direto de óleos vegetais como combustível foi rapidamente superado pelo uso de óleo diesel derivado de petróleo por fatores tanto econômicos quanto técnicos. Àquela época, os aspectos ambientais, que hoje privilegiam os combustíveis renováveis como o óleo vegetal, não foram considerados importantes. Dessa forma, os motores diesel foram projetados e são fabricados, de acordo com rígidas especificações, para uso do óleo diesel de petróleo. Esses motores são sensíveis às gomas que se formam durante a combustão do óleo vegetal e que se depositam nas paredes do motor. Para superar esse problema, processos de esterificação são utilizados para a produção de ésteres de óleo vegetal, denominados biodiesel, que têm propriedades físicas similares ao óleo diesel de petróleo, além de apresentarem maior lubricidade. Outra desvantagem do óleo vegetal e de gordura animal em relação ao biodiesel é o fato de eles serem muito mais viscosos. Assim, eles têm que ser aquecidos para que haja uma adequada atomização pelos injetores. Se isso não ocorrer, não haverá uma boa queima, formando depósitos nos injetores e nos cilindros, ocasionando um mau desempenho, mais emissões e menor vida útil do motor. Para motores diesel de injeção indireta, com câmara auxiliar, o óleo deve ser pré-aquecido até 70-80°C. O fato é que, em todo o mundo (Estados Unidos, Canadá, França, Austrália etc.), a opção tem sido pelo uso do biodiesel. Mesmo na Alemanha, onde a empresa Elsbett fornece kits de conversão de motores diesel de injeção direta para uso de óleos vegetais como combustível, o biodiesel é o principal substituto renovável do óleo diesel derivado de petróleo. Se existem 5.000 motores modificados na Alemanha para uso direto de óleo vegetal, existem mais de 100.000 carros rodando com biodiesel na Alemanha, Suécia e Holanda (CASANAVE, 2005).

2.6 Processos de Produção de Biodiesel

Existem diversos processos para produção de biodiesel: pirólise, microemulsões, esterificação e transesterificação (MA & HANNA, 1999). Os dois primeiros, atualmente, têm sido pouco utilizados, devido a dificuldades associadas aos dois outros, além de o produto resultante dos dois primeiros não atingir especificação suficiente para ser utilizado (TAPANES, 2006).

2.6.1 Pirólise ou craqueamento térmico

A pirólise (craqueamento térmico) é definida como a conversão de uma substância a outra por aquecimento, catalisado ou não, envolvendo queima em ausência de ar e quebras das ligações químicas gerando moléculas menores. A pirólise de óleos vegetais e gorduras vêm sendo estudadas a cerca de 100 anos, especialmente em áreas carentes de produção de petróleo (MA & HANNA, 1999).

Na decomposição térmica de triglicérides são produzidos compostos como alcanos, alquenos, alcadienos e ácidos carboxílicos. O craqueamento térmico de óleos de soja, por exemplo, tipicamente gera um pirolizado com 79% de carbono e 21% de hidrogênio, que possui baixa viscosidade e alto índice de cetano. Porém, o resíduo de carbono residual não queimado (medido em termos da análise de Conradson) e o teor de cinzas usualmente obtidas são excessivamente altos. Além disso, visto que os produtos são similares ao petróleo, a remoção de oxigênio durante a pirólise elimina parte dos benefícios ambientais associados à utilização de compostos oxigenados (FUKUNDA *et al*, 2001).

2.6.2 Microemulsões

As microemulsões são definidas como um equilíbrio coloidal, isotrópico e translúcido, formado por dispersões estáveis de fluidos normalmente imiscíveis pela atuação de um surfactante e, eventualmente, um cosurfactante. As microemulsões surgiram como uma tentativa de permitir a utilização de óleos vegetais diretamente nos motores diesel em mistura com álcoois de cadeia curta (até 4 átomos de carbono). Esta mistura apresenta uma viscosidade bem menor que a do óleo vegetal, permitindo sua utilização em motores diesel. Entretanto sua utilização em

escala é limitada por possuir a desvantagem de combustão incompleta, formação de depósitos de coque, aumento da viscosidade do óleo lubrificante após a utilização continuada, são estáveis em temperaturas altas e o álcool tende a absorver água, sendo necessários cuidados adicionais durante a estocagem (FUKUNDA *et al*, 2001).

2.6.3 Esterificação

A esterificação é a reação entre um ácido carboxílico e um álcool, tendo o éster (biodiesel) como produto principal e a água como subproduto. É realizado com catalisadores ácidos que deve ser uma fonte de próton, como ácido sulfúrico, metano sulfônico, brômico, clorídrico e ácido nióbio. A catalise básica não pode ser utilizado, pois promover a reação de saponificação, reduzindo o rendimento e dificultando a recuperação do produto final. A reação de esterificação é equimolecular e está representada na Figura 1, onde o "R" representa uma cadeia longa, geralmente contendo de 16 a 22 átomos de carbono, e "R'" é uma cadeia curta (até 4 átomos de carbono, predominando as cadeias de 1 e 2 átomos). Entretanto, depende de uma matéria-prima que possua elevado teor de ácidos graxos livres, ainda pouco disponíveis para produção em grande escala. Por isso, ainda não está totalmente consolidado (SANTO, 2005).

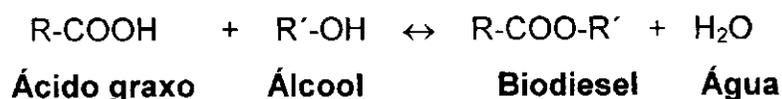


Figura 1: Reação de esterificação

A técnica da esterificação para produção de biodiesel foi recentemente desenvolvida por ARANDA & ANTUNES (2003 e 2004). A matéria-prima utilizada neste processo é o resíduo proveniente da extração do óleo de palma, ao contrário da transesterificação, que não emprega resíduos. A empresa AGROPALMA utiliza este processo em escala industrial, através do licenciamento da patente (ARANDA & ANTUNES, 2003), opera desde março de 2005. Além de ser a primeira fábrica brasileira de biodiesel, é a primeira fábrica no mundo a utilizar um catalisador heterogêneo. O catalisador utilizado nesta planta é à base de nióbio.

2.6.4 Transesterificação

A transesterificação é o processo mais utilizado. Pode ser realizado com catalisadores básicos, ácidos ou enzimáticos. Esse nome é dado quando a matéria-prima original é um éster, que é o caso dos triglicerídeos (óleos vegetais ou gorduras animais), por isso esse nome de transesterificação. São compostos por uma molécula de glicerol combinada com três moléculas de ácidos graxos, de acordo com a Figura 2. Geralmente é conduzida em excesso de álcool, para deslocar o equilíbrio para a formação de ésteres, devido a sua reversibilidade. Os produtos da reação são 3 moléculas de éster (biodiesel) e uma molécula de glicerol. Os R_1 , R_2 e R_3 são cadeias carbônicas longas (usualmente entre 14 e 22 átomos de carbono com até 3 ligações duplas), e R' , em geral, uma cadeia curta (até 4 átomos de carbono, predominando as cadeias de 1 e 2 átomos) (MACEDO et al, 2004).

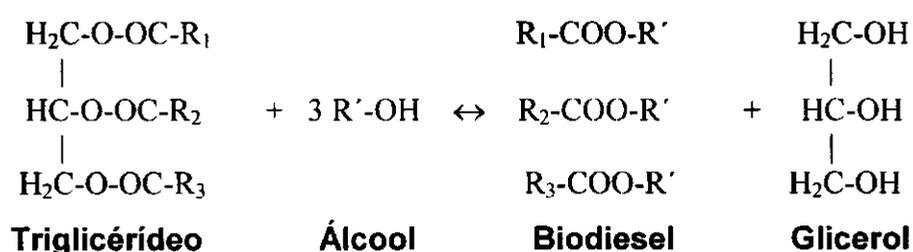


Figura 2: Reação de transesterificação

Como essa reação é reversível, faz-se necessário um excesso de álcool (3 mols) para forçar o equilíbrio para o lado do produto desejado. A estequiometria para a reação é de 3:1 (álcool/lipídio). Contudo, na prática, essa relação é de 6:1 para aumentar a geração do produto (LEE, 2004). Somente álcoois simples (cadeia curta), tais como metanol, etanol, propanol, butanol e amil -álcool, podem ser usados na transesterificação. O metanol é mais frequentemente utilizado por razões de natureza física e química (cadeia curta e polaridade), mas em compensação é muito difícil o seu manuseio, por ser um gás tóxico e é muito caro. Contudo, o etanol está se tornando mais popular, pois ele é renovável e muito menos tóxico que o metanol e levando em conta que o Brasil é um dos maiores produtores de etanol.

Um catalisador é normalmente usado para acelerar a reação, podendo ser básico, ácido ou enzimático. O hidróxido de sódio é o catalisador mais usado tanto por razões econômicas como pela sua disponibilidade no mercado. As reações com

catalisadores básicos são mais rápidas do que com catalisadores ácidos. O tipo de catalisador, as condições da reação e a concentração de impurezas numa reação de transesterificação determinam o caminho que a reação segue. Na transesterificação com catalisadores básicos, água e ácidos graxos livres não favorecem a reação. Assim, são necessários triglicerídeos e álcool desidratado para minimizar a produção de sabão. A produção de sabão diminui a quantidade de ésteres e dificulta a separação entre o glicerol e os ésteres. Nos processos que usam óleo *in natura*, adiciona-se álcali em excesso para remover todos os ácidos graxos livres (LEE, 2004).

O processo de produção de biodiesel, conforme mostrado na Figura 3 é composto das seguintes etapas: preparação da matéria-prima, reação de transesterificação, separação de fases, recuperação e desidratação do álcool, destilação da glicerina e purificação do biodiesel.

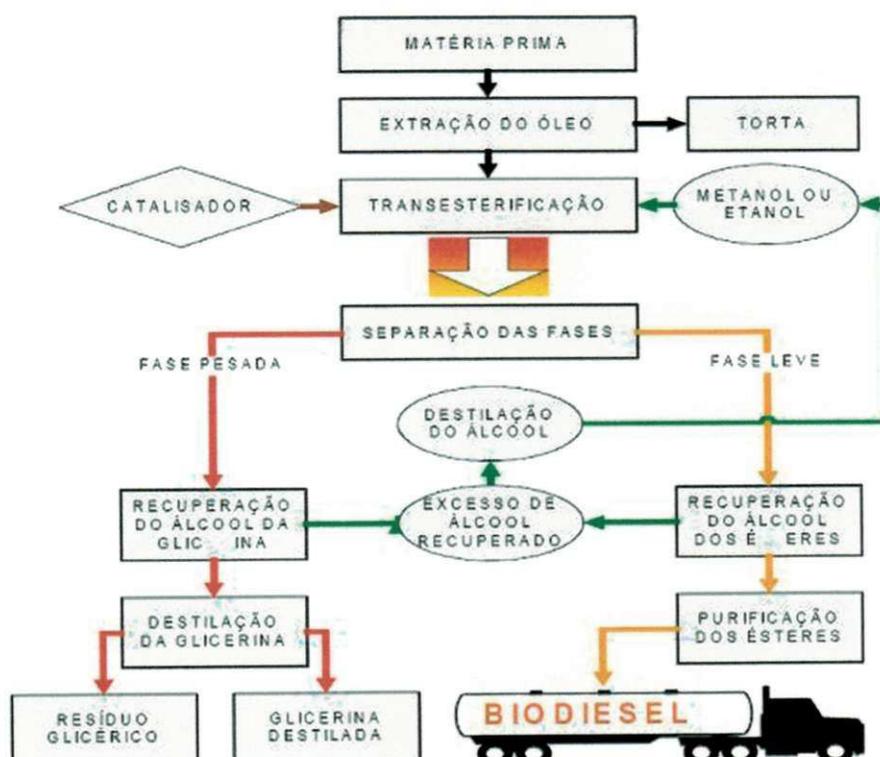


Figura 3: Fluxograma do processo de produção de biodiesel
Fonte: LIMA, 2004.

2.6.4.1 Preparação da matéria-prima

Os procedimentos concernentes à preparação da matéria-prima para a sua conversão em biodiesel visam criar as melhores condições para a efetivação da reação de transesterificação, com a máxima taxa de conversão do biodiesel.

Em princípio, é necessário que a matéria prima tenha o mínimo de umidade e de acidez, o que é possível submetendo-a a um processo de neutralização, através de uma lavagem com uma solução alcalina de hidróxido de sódio ou de potássio, seguida de uma operação de secagem ou desumidificação. As especificidades do tratamento dependem da natureza e condições da matéria graxa empregada como matéria prima (SUPPES, 2004).

2.6.4.2 Transesterificação supercrítica com metanol

A transesterificação com metanol supercrítico tem sido considerada muito efetiva, produzindo uma conversão de mais de 95% em apenas 4 minutos. As melhores condições para a reação têm sido: temperatura de 350°C, pressão de 30MPa e razão entre metanol e óleo de 42:1 para 240 segundos. O tratamento supercrítico de lipídeos com o solvente adequado, como o metanol, depende da relação entre temperatura, pressão e propriedades termofísicas tais como constante dielétrica, viscosidade, massa específica e polaridade (KUSDIANA, 2000).

2.6.4.3 Separação de fases

A separação de fases é uma etapa importante da produção de biodiesel. O processo de refino dos produtos decorrentes da sua produção pode ser tecnicamente difícil e pode elevar substancialmente os custos de produção. A pureza do biodiesel deve ser alta e de acordo com as especificações. De acordo com a especificação da União Européia, o teor de ácidos graxos livres, álcool, glicerina e água devem ser mínimos de modo que a pureza do biodiesel seja maior que 96,5% (KARAOSMANOGLU, 1996).

A mistura típica do produto de uma reação de transesterificação contém ésteres, monoglicerídeos, diglicerídeos, glicerol, álcool e catalisador, em várias concentrações. Na separação, o principal objetivo é remover os ésteres dessa

mistura, a baixo custo, e assegurar um produto de alta pureza. O glicerol na sua forma pura é visto como um produto secundário da reação, mas, para manter a competitividade do custo de produção, a remoção e a revenda de glicerol é essencial. A mistura restante, que contém subprodutos e álcool, deve ter o mínimo de contaminantes se a conversão for alta, exceto para o álcool que ainda for destilado. Se a reação atingir um alto nível de conversão, o produto formará duas fases líquidas e uma fase sólida se for usado um catalisador sólido. A fase de fundo será o glicerol e a fase de topo será: álcool e ésteres (WATTS, 2006).

2.6.4.4 Recuperação e desidratação do álcool

A fase de fundo contém água e álcool e deve ser submetida a um processo de evaporação. Os vapores de água e álcool são, a seguir, liquefeitos em um condensador. Da mesma forma, o álcool residual é recuperado da fase de topo. Após essa recuperação, o álcool ainda contém água e deve ser desidratado. Essa desidratação é normalmente feita por destilação. A desidratação do metanol é bastante simples e fácil de ser conduzida, uma vez que a volatilidade relativa dos constituintes dessa mistura é muito grande e inexistente a azeotropia. A desidratação do etanol é mais difícil em razão da azeotropia, associada à volatilidade relativa não tão acentuada (GOODWIN Jr, 2005).

2.6.4.5 Destilação da glicerina

A glicerina bruta do processo contém impurezas e se for purificada terá um valor de mercado muito mais favorável. A purificação da glicerina bruta pode ser feita por destilação a vácuo, gerando um produto límpido e transparente. O produto de calda da destilação, ajustável na faixa de 10% a 15% do peso da glicerina bruta, pode ser denominado de "glicerina residual" e ainda encontra possíveis aplicações (GOODWIN Jr, 2005).

2.6.4.6 Purificação do biodiesel

Caso a reação de transesterificação seja incompleta ou caso a purificação seja insuficiente, o biodiesel produzido pode ficar contaminado com glicerol livre e

retido, triglicerídeos e álcool. A presença de contaminantes pode ser prejudicial para os motores e para o meio ambiente. Os ésteres deverão ser lavados por centrifugação e, posteriormente, desumidificados (LEE, 2004).

2.7 Análises do Produto e Especificações

Nos últimos 10 anos têm sido feitos vários estudos para o desenvolvimento de métodos para análise do biodiesel, suas impurezas e subprodutos. Esses estudos incluem a cromatografia gasosa, a separação da fase sólida, a cromatografia de filme líquido, a cromatografia de líquido de alta precisão, a refratometria etc.

As técnicas de análise necessitam serem precisas, confiáveis, reproduzíveis, rápidas e simples. A cromatografia gasosa tem sido o método mais aceito para análise do biodiesel por causa da sua simplicidade e pelo alto nível de precisão (KNOTHE, 1998).

2.8 Outros Aspectos Técnicos

2.8.1 A importância da rota metílica e etílica

O biodiesel, utilizado em vários países da Europa e nos Estados Unidos, é éster produzido pela rota metílica. O processo da obtenção dos ésteres metílicos emprega o metanol como uma das matérias-primas.

O metanol, também chamado de álcool metílico é um álcool geralmente obtido de fontes fósseis não-renováveis, gás metano, por meio de gás de síntese, a partir do gás metano. Entretanto, o metanol, em quantidades menores, pode ser obtido por destilação seca da madeira. O etanol tem propriedades combustíveis e energéticas similares ao metanol. No entanto, o metanol tem uma toxicidade muito mais elevada. Ele traz malefícios à saúde, podendo causar, inclusive, cegueira e câncer. O Brasil não é auto-suficiente na produção de metanol e ainda o importa não para uso como combustível. O metanol é normalmente encontrado como subproduto da indústria do petróleo. O etanol apresenta a vantagem de não ser tóxico e de ser biodegradável (KUSDIANA, 2001).

Pesquisadores da USP de Ribeirão Preto anunciaram ter produzido o primeiro biodiesel totalmente renovável, a partir do etanol obtido da cana-de-açúcar. O novo

método usa um catalisador e um co-catalisador à base de argila. Com os novos catalisadores, o biodiesel e a glicerina não saem mais misturados, e é possível aproveitar ambos de forma muito mais prática. No entanto, não são revelados mais detalhes para proteger os direitos intelectuais sobre o processo. A equipe anunciou ainda que foi reduzido o tempo necessário para produzir o biodiesel de seis horas para 30 minutos, um avanço que pode ser crucial para que ele se torne viável economicamente. Contudo, o combustível ainda é 10% mais caro que seu similar produzido usando metanol. O laboratório da USP já está equipado para produzir o biodiesel em escala piloto. Foi desenvolvida também na USP (Universidade de São Paulo) de Ribeirão uma tecnologia que usa etanol e radiação eletromagnética para produção de biodiesel. O volume de biodiesel produzido em uma hora é 30 vezes maior do que o de uma planta européia. Esse processo contínuo de transformação do óleo vegetal em biodiesel, por radiação eletromagnética, foi patenteado (LIMA, 2004).

2.8.2 Biodiesel como aditivo

O biodiesel pode ser considerado um excelente aditivo “verde” para o óleo diesel, pois ele pode desempenhar o papel que o diesel desempenha para garantir a lubricidade. O biodiesel pode viabilizar a utilização de óleos diesel com baixíssimo teor de enxofre. As propriedades lubrificantes do óleo diesel são importantes para os equipamentos de injeção do combustível, tais como injetores e bombas. Combustíveis de baixa lubricidade aumentam o desgaste e reduzem a vida útil dos componentes. Esse problema será ainda maior quando as especificações estabelecerem, por pressões ambientais, reduções adicionais do teor de enxofre do óleo diesel. Em 2000, foram feitos testes, num acordo entre as empresas Delphi Diesel Systems, Stanadyne Automotive Corp, Denso Corporation, e Robert Bosch GmbH, cujos resultados mostram que a adição de 2% de biodiesel ao óleo diesel é suficiente para atingir a lubricidade atual (LEE, 2004).

2.9 Tecnologias Estudadas para Obtenção do Biodiesel

2.9.1 Catálise homogênea

Freedman *et al.*, (1984) efetuaram estudos intensivos sobre a influencia do ácido graxo livre e da quantidade de água na reação de transesterificação. Verificam que o índice de acidez deveria ser inferior a um (1,0) e que toda a matéria-prima deve ser anidra. O não cumprimento a essas condições não viabiliza a produção de biodiesel, mas reduz drasticamente o rendimento do processo. A presença de água, mesmo em pequena quantidade (0,3%), reduz o rendimento da reação, promovendo reações paralelas de hidrólise e saponificação. Além disso, um alto teor de umidade resultaria em uma menor solubilidade do óleo na fase alcoólica e, conseqüentemente, diminuição no rendimento.

Gonçalves *et al.*, (2005), obteve o biodiesel através do óleo de palma utilizando a reação de esterificação com catalisadores ácidos homogêneos do tipo: ácido sulfúrico (H_2SO_4), ácido fosfórico (H_3PO_4), ácido triclorocético ($Cl_3C-COOH$) e ácido metanosulfônico (H_3C-SO_3H), todos com pureza mínima de 98%. Os catalisadores homogêneos foram comparados com ensaios realizados na ausência de catalisadores. As reações com e sem catalisador de concentração de 0,1% foram realizadas a $130^\circ C$ durante 60min, com pressão ($56.245,57 \text{ Kg/m}^2$) e agitação (500rpm) constantes em um reator autoclave PARR 4842, em aço inox com o volume útil de 600mL e pressão máxima de $7.030.696 \text{ Kg/m}^2$. Em períodos determinados (5, 10, 15, 20, 25, 30, 45 e 60 minutos) foram retiradas alíquotas para a análise do índice de acidez que representa o teor de ácido livre da amostra. A análise foi realizada por titulometria, usando o NaOH 0,25N como titulante e uma massa de amostra que variou entre 0,5 e 1g. Na reação de esterificação foram utilizados os álcoois do tipo etanol comercial hidratado (aproximadamente 4% de água) e metanol comercial hidratado (aproximadamente 4% de água), com e sem catalisadores, para avaliar o efeito da presença de água no meio reacional. Os ácidos homogêneos que apresentaram melhores resultados quando feitas as reações em meio anidro, foram os catalisadores: ácido sulfúrico e ácido metanosulfônico. O maior rendimento observado para estes dois catalisadores pode ser explicado por sua maior força ácida, quando comparados com os demais e a presença da água diminui o rendimento da reação de esterificação de ácido graxo de palma.

Camacho *et al.*, (2005), estudou diferentes catalisadores ácidos homogêneos em meio anidrido e hidratado utilizando o etanol e o metanol na reação de esterificação de ácidos graxos do óleo de palma. Os experimentos foram feitos em um reator PARR 4842, tipo autoclave, feito em aço inox, com volume útil de 600mL e pressão máxima de trabalho de $7.030.696\text{Kg/m}^2$, onde possui um tubo para retirada de amostras, bem como um sistema de agitação e manta externa para aquecimento. A escolha dos catalisadores se deu devido às suas grandes disponibilidades e seus baixos custos, são eles: ácido sulfúrico (H_2SO_4), ácido fosfórico (H_3PO_4), ácido triclorocético ($\text{Cl}_3\text{C-COOH}$) e ácido metanosulfônico ($\text{H}_3\text{C-SO}_3\text{H}$). Foram utilizados em cada experimento, 307g de ácidos graxos, 149mL de metanol ou 215mL de etanol e 0,1% do catalisador, durante 60 min e com temperatura de 130°C , pressão de $56.245,57\text{ Kg/m}^2$ e agitação de 500rpm. Utilizou o ácido metanosulfônico na reação de esterificação para avaliar o efeito da presença de água no meio reacional, onde foram feitos ensaios utilizando o etano e o metanol comercial hidratado (aproximadamente 4% de água), onde verificou o efeito negativo no rendimento da reação de esterificação, baseada no deslocamento do equilíbrio das espécies ácidas com a carbonila presentes nos ácidos graxos. Observou também que as melhores conversões obtidas, tanto para as reações com etanol anidrido quanto para as reações com metanol anidrido, foram como o catalisador ácido sulfúrico e ácido metanosulfônico, devido serem praticamente anidridos, pois a água diminui consideravelmente o rendimento da esterificação. Foram analisadas diferentes quantidades de percentuais (0,1; 0,25; 0,5; e 1,0%) do ácido metanosulfônico nas mesmas condições reacionais, constatando um maior rendimento com o aumento do percentual do catalisador.

De acordo com Meneghetti *et al* (2004), na típica reação de transesterificação do óleo de mamona, utilizou-se 0,356g do catalisador (NaOH ou KOH) dissolvido em 20ml de álcool (metanol ou etanol) e adicionado 50g do óleo de mamona, a uma temperatura de refluxo do álcool, durante o intervalo de 2 – 6 horas, em um reator de vidro com agitação magnética, considerando-se a proporção molar de óleo/álcool/catalisador de 1,0/6,35/0,16 respectivamente. Verificou-se que o NaOH obteve um rendimento de 19,0% na reação, enquanto que o KOH obteve um rendimento de 7,6%, com isso o NaOH tem o maior poder de conversão e o metanol (7,0 %) é mais eficiente do que o etanol (1,5%) na conversão em biodiesel.

Aranda *et al* (2005), obteve o biodiesel através do óleo de palma utilizando a reação de esterificação com catalisadores ácidos homogêneos do tipo: *ácido sulfúrico* (H_2SO_4), *ácido fosfórico* (H_3PO_4), *ácido triclorocético* ($Cl_3C-COOH$) e *ácido metanosulfônico* (H_3C-SO_3H), todos com pureza mínima de 98%. Os catalisadores homogêneos foram comparados com ensaios realizados na ausência de catalisadores. As reações com e sem catalisador de concentração de 0,1% foram realizadas a 130°C durante 60min, com pressão (56.245,57 Kg/m²) e agitação (500rpm) constantes em um reator autoclave PARR 4842, em aço inox com o volume útil de 600mL e pressão máxima de 7.030.696Kg/m². Em períodos determinados (5, 10, 15, 20, 25, 30, 45 e 60 minutos) foram retiradas alíquotas para a análise do índice de acidez que representa o teor de ácido livre da amostra. A análise foi realizada por titulometria, usando o NaOH 0,25N como titulante e uma massa de amostra que variou entre 0,5 e 1g. Na reação de esterificação foram utilizados os álcoois do tipo etanol comercial hidratado (aproximadamente 4% de água) e metanol comercial hidratado (aproximadamente 4% de água), com e sem catalisadores, para avaliar o efeito da presença de água no meio reacional. Os ácidos homogêneos que apresentaram melhores resultado quando feitas as reações em meio anidro, foram os catalisadores: *ácido sulfúrico* e *ácido metanosulfônico*. O maior rendimento observado para estes dois catalisadores pode ser explicado por sua maior força ácida, quando comparados com os demais e a presença da água diminui o rendimento da reação de esterificação de ácido graxo de palma.

Santos *et al.*, (2004), caracterizou o óleo e biodiesel de mamona pelas suas propriedades físico-químicas, para avaliar sua capacidade como combustível. O biodiesel foi obtido pela reação de transesterificação utilizando o óleo de mamona e o metanol como agente de álcoolise e na presença do catalisador hidróxido de potássio (KOH). Após a reação. A massa reacional final é constituída de duas fases, separáveis por decantação. A fase mais pesada é composta de glicerina bruta, impregnada dos excessos utilizados de álcool, de água e impurezas inerentes a matéria prima. A fase menos densa é constituída de uma mistura de ésteres metílicos impregnado de excessos de álcool e de impurezas. As especificações preliminares do B100 foram fornecida pela Portaria nº 255 da ANP, mediante as normas da ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnicas) e ASTM (American Society for Testing and Materials). Foram feitos as análises de densidades nas temperaturas de 15°C e 20°C, o teor de enxofre e viscosidade cinemática nas

amostras de óleo de mamona, biodiesel de mamona e óleo diesel. Observou que o óleo da mamona tem uma alta viscosidade ($239,39\text{mm}^2/\text{s}$) devido a presença de um maior teor de hidroxiácido que se reflete nas suas propriedades coligativas, não apresentou teor de enxofre (0%) e sua densidade aumentou de acordo com o aumento da temperatura ($0,9573$ para $0,9584\text{g}/\text{cm}^3$). O biodiesel de mamona obteve uma viscosidade de $13,75\text{mm}^2/\text{s}$, um percentual quase nulo de enxofre (0,0001%) e sua densidade diminuiu com o aumento da temperatura ($0,9279$ para $0,9245\text{g}/\text{cm}^3$). O óleo diesel tem uma viscosidade de $3,2\text{mm}^2/\text{s}$, um teor elevado de enxofre (0,20%) e sua densidade também aumentaram com o aumento do tempo ($0,8503$ para $0,8542\text{g}/\text{cm}^3$). Verificou-se que a mistura do biodiesel da mamona com o diesel mineral corrigira a viscosidade, e, além disso, reduzirá o consumo de derivados de petróleo e minimizará os efeitos nocivos ambientais.

Araci *et al.*, (2003), utilizou quatro catalisadores básicos homogêneos (metóxido de sódio, metóxido de potássio, hidróxido de sódio e hidróxido de potássio), na reação de transesterificação utilizando o óleo de girassol, com a finalidade de compará-los em relação à conversão. Todas as reações foram feitas em duplicatas e nas mesmas condições, 65°C com uma razão molar de 6:1 (metanol/óleo) e 1% de catalisador básico por peso do óleo vegetal. As análises foram feitas em um reator com uma quantidade estabelecida de 60 g do óleo, onde o catalisador era misturado com o metanol e a solução resultante era acrescentada no reator agitado por uma duração de 4 horas. A mistura final era transferida para um funil de separação por 3 horas. Depois de remover a camada do glicerol, o metanol foi recuperado através da destilação e o éster de metil foi lavado por dois volumes de água para remover os resíduos ainda presentes. Verificou-se um alto rendimento de biodiesel obtido, usando os catalisadores metóxidos de sódio e potássio (99,33 e 98,46%) de concentração, respectivamente. Quanto ao hidróxido de sódio e potássio o rendimento foi menor (86,71 e 91,67%) de conversão, respectivamente. Isso é devido ao presente grupo de hidróxido originar sabões através de saponificação de triglicerídeos, devido à polaridade deles, os sabões dissolvem na fase do glicerol durante a fase de separação depois da reação. Além, os sabões dissolvidos aumentam a solubilidade de éster de metil dentro do glicerol, uma causa adicional de perda de rendimento. Conclui-se que os quatro catalisadores obtiveram um rendimento próximo aos 100% do biodiesel. Porém os catalisadores do grupo metóxido são mais caros e mais difíceis de manipulá-los.

Fagundes (2005) avaliou as propriedades do óleo da mamona (bruto, refinado e comercial) na produção do biodiesel, através da reação de transesterificação utilizando um álcool (metanol ou etanol) e um catalisador alcalino (NaOH). O óleo após ser refinado, foi feito às análises de *espectrofotométrica na região do infravermelho* para obter o conhecimento dos grupos funcionais presentes nos óleos com diferentes graus de pureza onde foram identificadas bandas características da tri-ricinoleína em: 3450cm^{-1} , referente à deformação axial de OH; 2930cm^{-1} e 2850cm^{-1} , referente à deformação axial C-H; 1740cm^{-1} , referente à deformação axial de C=O; 1215cm^{-1} , referente à deformação axial de C-C(=O)-O. O índice de acidez e o teor de umidade encontrados foram correspondentes a baixos valores do índice de acidez 1,79/1,13/1,1 e do teor de umidade 0,19/0,11/0,10 dos óleos bruto/refinado/comercial respectivamente.

Abreu *et al.*, (2003) usou complexos homogêneos do metal Sn (*3-hidroxido-2-metil-4-pirone*)₂(H₂O)₂ (1), Pb (*3-hidroxido-2-metil-4-pirone*)₂(H₂O)₂ (2), e Zn (*3-hidroxido-2-metil-4-pirone*)₂(H₂O)₂ (3) como catalisadores na reação de transesterificação de triglicerídeos com diferentes álcoois (etanol, propanol, isopropanol, n-butanol, terc-butanol e ciclo-hexanol) e com diversos óleos (soja, pequi, palma, cumarú, babassú e andiroba). As reações foram realizadas em um reator de 50ml de volume sob o refluxo delicado com uma temperatura de aproximadamente 60°C e agitação magnética por 1 hora, usando a mesma relação molar 400/100/1 para o álcool, óleo e catalisador, respectivamente. Os óleos vegetais (0,01mol) transesterificados na presença do álcool (0,04mol) que usa 0,1mmol H₂SO₄ do, (1), (2) ou (3) como catalisadores. Antes da reação, os diferentes óleos vegetais eram metanolizados em 0,5ml de dimetilformamida (DMF) usando os precursores catalíticos (1), (2), (3) e o H₂SO₄. O produto obtido foi lavado três vezes com água destilada e os ésteres recuperados foram analisados pela cromatografia de gás. Verificou que os óleos de babaçu e de soja apresentaram as melhores atividades, indicando provavelmente que o grau da saturação e o comprimento da corrente alquil são fatores determinantes na atividade catalítica. Foi realizado também a alcoolização utilizando os diferentes tipos de álcoois e o óleo de soja, usando os precursores catalíticos (1), (2), (3) e o H₂SO₄, em condições similares da reação. Comprovou que os complexos de Sn e de Pb eram ativos para todas as reações, independente do álcool usado, e que o Sn apresentou uma conversão mais alta do que o Pb. Notou que, quando a corrente carbônica do álcool é linear, independente

do catalisador que se usaram, as atividades da reação diminuíam com aumento do comprimento da corrente carbônica e notou também que a atividade diminuiu drástica em todos os sistemas de reação, quando os álcoois ramificados foram usados.

Guariefiro (2005) produziu o biodiesel de diversos óleos comerciais (óleo de algodão, colza, girassol, linhaça, mamona e soja), utilizando a reação de transesterificação com o metanol anidrido sob as seguintes condições experimentais: razão molar metanol/óleo de 30/1, catalise alcalina com 3% (mol/mol) de carbonato de potássio e sob refluxo de 70°C. Agitou-se durante 90 minutos. Após essa etapa, colocou a solução em um balão de decantação para a separação de fases. A camada superior contendo o produto desejado, foi lavada primeiramente com hexano para evitar a formação de emulsão, em seguida foi lavada com água quente para remover quaisquer contaminantes ou catalisador residual, produzindo o biodiesel límpido e de cor amarela claro. Os traços de água na fase hexânica foram resolvidos com sulfato de magnésio anidro. O excesso de solvente foi retirado por evaporação sob pressão reduzida. A determinação da conversão dos triglicerídeos em ésteres metílicos foi realizada através da análise de espectros de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN ^1H) do biodiesel produzido. Os sinais relevantes para obtê-la a conversão são os da metoxila nos ésteres metílicos em 3.7 ppm (singlete) e os do metileno α -carbonila presente em todos os ésteres derivados de ácidos graxos em 2.3 ppm (triplete). Mediante os espectros de RMN ^1H foram calculadas as conversões das reações que ficaram na faixa de 92-100%. O rendimento dos ésteres produzidos foi calculado levando-se em conta a estequiometria da reação de transesterificação e calculando-se a massa molecular média dos triglicerídeos com base na composição de ácidos graxos descrita na literatura para cada um dos óleos utilizados. O maior rendimento em ésteres metílicos foi obtido para o óleo de algodão 93% e o menor para o óleo de milho 71,3%.

2.9.2 Catálise heterogênea

Carvalho *et al.*, (2006a), produziu o biodiesel utilizando como matérias-primas ácidos graxos de arroz e de palma, com um catalisador heterogêneo, zeólita beta (b) na reação de esterificação de ácidos graxos com metanol 99,7% e etanol 99,3%. Os

experimentos foram feitos em um reator PARR 4842, tipo autoclave, feito em aço inox, com volume útil de 600ml e pressão máxima de trabalho de 7.030.696Kg/m². Possui um tubo para retirada de amostras, bem como sistema de agitação e manta externa para aquecimento. Para verificarmos a formação do biodiesel na reação, foram realizadas curvas cinéticas (até 60 minutos de reação) para acompanhar a conversão do substrato em produto. A fim de deslocar o equilíbrio para aumentar o rendimento de ésteres formados foi utilizado um excesso de álcool. A razão molar álcool/ácido graxo utilizada foi igual a 3. A concentração do catalisador foi de 2% em relação ao reagente limitante (ácidos graxos). A produção de biodiesel foi favorecida pela presença de sítios ácidos de força intermediária, com vantagens para catalisadores que apresentem uma certa hidrofobicidade como o caso da zeólita Beta Além da força dos sítios ácidos, a zeólita Beta possui um sistema de poros interconectados de forma tridimensional, com poros de 5,5 x 5,5 e 7,6 x 6,4 Å, o que também favorece a produção de biodiesel. A agitação foi constante e igual a 500 rpm. Foram utilizados, em cada experimento, 200g de ácido graxo de arroz (de peso molecular aproximado 277g/gmol), 88,0ml de metanol ou 127,4mL de etanol e 307g de ácido graxo de palma (de peso molecular aproximado 250g/gmol), 149,0ml de metanol ou 21mL de etanol e a quantidade de catalisador correspondente a 2%. Foi realizada a análise de índice de acidez através de titulação dos ácidos livres. Com os valores desse índice, era possível determinar a conversão da reação. Verificou que a zeólita beta é um bom catalisador para produção de biodiesel via esterificação de ácido graxo de arroz e de palma, uma vez que a mesma é de fácil remoção do meio reacional por ser um catalisador heterogêneo e o processo se mostrou promissor, com conversões de 60,4 e 54,6% quando utilizada a matéria prima do arroz e da palma, respectivamente.

Rodrigues *et al.*, (2003), estudou sistemas catalíticos homogêneos e heterogêneos na reação de esterificação de o ácido graxo de palma (borra ácida), mais especificamente, o rejeito da produção do óleo de palma, com metanol, visando à produção de biodiesel. Inicialmente, foram comparadas as conversões obtidas com o uso de um catalisador homogêneo, ácido metano sulfônico, com sete heterogêneos: três amostras diferentes de óxido de nióbio, ácido polinaftaleno sulfônico e zeólitas HY, Beta SAR 40 (A) e 150.(B) A reação de esterificação foi realizada em um reator tipo autoclave de aço inoxidável (PARR 4842) com 600mL de capacidade e equipado com um agitador mecânico, um controlador indicador de

temperatura e um indicador de pressão. Foram adicionados ao reator 307g do rejeito da produção do óleo de palma rico em ácidos graxos e 149mL de metanol. Antes do início do experimento, o catalisador heterogêneo (2%) era adicionado ao álcool. Essa mistura era, então, aquecida com o reator fechado, sob agitação de 500rpm, até a temperatura de 130°C (cerca de 40 min até a sua estabilização). O tempo de reação para todas as corridas foi de 60 minutos contados após a temperatura ter estabilizado. Foram retiradas alíquotas de 1,0mL nos tempos de reação: 5, 10, 15, 20, 25, 30, 45 e 60 min. O procedimento foi semelhante usando catálise homogênea (ácido sulfúrico e metano sulfônico), mas utilizando-se uma concentração de catalisador de 0,1%. O melhor desempenho obtido usando catálise heterogênea, nessas condições (130° C, Razão molar borra:metanol - 1:3, % de catalisador heterogêneo: 2%, % de catalisador homogêneo: 0,1%, lote da borra: 1), foi atribuído ao óxido de nióbio PP que alcançou conversões ao redor de 82%, o ácido polinaftaleno sulfônico alcançou conversões ao redor de 80%. A zeólita (A) e (B) obtiveram um rendimento de 58 e 52%, respectivamente. Esse comportamento pode estar associado ao tamanho dos poros dessas zeólitas que pode ser um fator limitante, além disso, a água é um dos subprodutos da reação e a zeólita é hidrofílica o que interfere de forma negativa no processo. Esses resultados, apesar de promissores, não superaram o desempenho do ácido metano sulfônico que atingiu conversões próximas a 95%. Os catalisadores homogêneos se mostraram mais ativos que os heterogêneos quando testados nas mesmas condições. Dentre os catalisadores heterogêneos, o óxido de nióbio e o ácido polinaftaleno sulfônico foram os mais ativos. Observou-se uma forte influência da borra ácida na atividade dos catalisadores heterogêneos, enquanto os catalisadores homogêneos não foram afetados. O principal parâmetro diferenciando foi o índice de acidez total (ASTM D664); entretanto, as amostras apresentaram composição similar quando analisadas por cromatografia, infravermelho e teor de água livre. Esta desativação foi atribuída a uma possível degradação com o tempo de estocagem ou a interferência de outros compostos da borra que levariam a uma desativação do catalisador heterogêneo.

Segundo Carvalho *et al.*, (2005) o biodiesel foi obtido através da esterificação metílica de ácidos graxos de palma utilizando como catalisadores as zeólitas H β , HMOR, HZSM-5 (com razão sílica/alumina = 40), além de ácido nióbio nas formas peletizadas e em forma de pó. Os experimentos foram feitos em um reator PARR 4842, tipo autoclave, feito em aço inox, com volume útil de 600mL e pressão máxima

de trabalho de $7.030.696\text{Kg/m}^2$, onde possui um tubo para retirada de amostras, bem como um sistema de agitação e manta externa para aquecimento. Foram utilizados em cada experimento, 307g de ácido graxo, 149mL de álcool metanol anidrido e 2% p/p de catalisador, durante 60 min e com temperatura de 130°C , pressão de $56.245,57\text{ Kg/m}^2$ e agitação de 500rpm. Antes do uso, as zeólitas H β e HMOR foram submetidas a aquecimento em estufa à 150°C por 24 horas, as diferentes formas do ácido nióbio foram calcinadas à 300°C por 2 horas e a HZSM-5 foi calcinada à 450°C por 3 horas, ambas em corrente de ar. Foram realizados estudos sobre a influência dos catalisadores zeolíticos sobre a produção de ésteres de ácidos graxos, onde a H β obteve a melhor conversão de 55% durante 1 hora, com esse resultado pode-se sugerir que a produção de biodiesel seja favorecida pela presença de sítios ácidos de força intermediária, com vantagens para catalisadores que apresentem certa hidrofobicidade como o caso da H β . As zeólitas HMOR, HZSM-5 obtiveram conversões similares, pouco abaixo de 40,0%. A maior conversão observada para os catalisadores óxido de nióbio foi a peletizada com grão pequenos, onde obteve 82% de conversão mostrando-se bastante promissor devido a sua separação mais fácil do meio reacional, podendo assim facilitar sua reutilização em processos industriais. Foi testado também o desempenho do álcool metanol comercial hidratado (4% de água) com o catalisador óxido de nióbio peletizado, onde observou uma conversão de 33%, mostrando que a água diminuiu consideravelmente o rendimento na esterificação.

De acordo com Rodrigues *et al.*, (2005), o biodiesel foi obtido pela esterificação de ácidos graxos de palma utilizando a reação de esterificação, os álcoois metano e etanol anidrido e como catalisadores os óxidos de nióbio formado por lentilhas (PP) e por pastilhas (PG), ácido polinaftaleno sulfônico e a zeólita Beta com dois tipos de razão sílica/alumina de 40 (A) e 150 (B). A reação de esterificação foi realizada em um reator PARR 4842, tipo autoclave, feito em aço inox, com volume útil de 600mL e pressão máxima de trabalho de $7.030.696\text{Kg/m}^2$, onde possui um tubo para retirada de amostras, bem como um sistema de agitação e manta externa para aquecimento. Foram utilizados em cada experimento, 307g do rejeito do óleo de palma rico em ácidos graxos, 149mL de álcool metanol anidrido e (1 ou 2%) de catalisador era adicionado ao álcool, durante 60 min e com temperatura de 130°C , pressão de $56.245,57\text{Kg/m}^2$ e agitação de 500rpm. Para as reações de esterificação com o etanol anidrido foram adicionados ao reator 307g do

rejeito e 149mL do álcool, onde as demais etapas foram idêntico ao álcool metanol. Observou que o ácido polinaftaleno sulfônico e o óxido de nióbio em lentinhas (PP) apresentaram as maiores taxas de conversões de ácidos graxos de 82% para o intervalo de 1 hora. Por outro lado, as zeólitas Beta não tiveram bom desempenho. Este comportamento pode está associado ao tamanho de poros dessas zeólitas que pode ser um fator limitante, além disso, a água é um dos subprodutos da reação e a zeólita é hidrofílica o que interfere de forma negativa no processo. Analisaram a influência do percentual de catalisador no meio reacional realizada com o ácido polinaftaleno sulfônico em dois teores 1 e 2 %. Verificou um aumento da conversão com o aumento do percentual do catalisador, ao longo do experimento. Foi utilizado dois tipos de álcoois (etanol e metanol) na reação de esterificação, observou que as reações com etanol possuem velocidades mais baixas que as reações com o metanol, mesmo os catalisadores mais promissores para a reação de esterificação apresentaram rendimentos muito inferiores quanto utilizados na esterificação com etanol. Assim, a atividade dos catalisadores heterogêneos é muito dependente do tipo de álcool: para cadeias lineares a atividade diminui com o aumento da cadeia, devido a diminuição da polaridade, o que reduz a ativação da molécula e a produção do biodiesel. Foi avaliada a possibilidade de reutilização do catalisador ácido polinaftaleno sulfônico na reação de esterificação utilizando o metal e 2% p/p do ácido graxo, sem um procedimento de regeneração intercalado. Notou-se que a primeira desativação reduz o rendimento de 82% para 74% e a segunda reduziu para 64%. Concluiu-se que o procedimento de reutilização acarretou problemas de desativação ao longo das corridas, onde nenhum procedimento de regeneração foi adotado.

Rezende (2005) avaliou a atividade catalítica de argila comercial K-10 na obtenção de biodiesel a partir da transesterificação de óleos vegetais. Foram utilizados os óleos vegetais do tipo: óleo de soja, óleo de coco e óleo de linhaça, utilizando o ácido esteárico e ácido sulfúrico e o solvente metanol e hexano. A obtenção do biodiesel partiu da argila K-10 que foi transferida para o balão reacional contendo metanol e o óleo vegetal ou ácido graxo. A mistura foi mantida sob agitação e temperatura constante. Terminado o tempo de reação, o meio reacional foi resfriado e o produto bruto foi isolado por extração com solvente. A argila foi removida por filtração simples. A fase orgânica foi submetida a lavagens sucessivas com água destilada e tratada com sulfato de sódio anidro. O solvente foi retirado por

intermédio de evaporador rotatório. Foi feita uma comparação entre catalisador homogêneo (ácido sulfúrico) e catalisador heterogêneo (K-10), numa reação de transesterificação do óleo de soja e constataram que o ácido sulfúrico converteu cerca de 7% e o K-10 teve uma conversão de 21%, mostrando que a argila representa um catalisador em potencial na obtenção de biodiesel uma vez que apresentou melhor eficiência quando comparado ao catalisador ácido homogêneo. Analisaram vários parâmetros como: método de ativação da argila, onde a ativação por microondas reduz o tempo de ativação de 2 horas para 5 minutos sem alterar a taxa de conversão. Foi avaliado a influência da temperatura do banho de aquecimento sob o grau de conversão e verificou que na temperatura de refluxo do metanol (66°C) ocasionou um decréscimo na conversão em biodiesel. Foi analisada também a influência da proporção óleo/catalisador, onde o uso de hexano como co-solvente não proporcionou um aumento da taxa de conversão. Pelo contrário, a sua adição ocasionou um decréscimo da conversão para 17% em biodiesel. Verificou-se que é necessária a ativação prévia da argila para uso como catalisador na reação de transesterificação de óleos vegetais, onde a ativação por microondas proporcionou uma maior agilidade sem o comprometimento da conversão.

Segundo Rosa *et al* (2005), os catalisadores a base de estanho (IV) atingiram uma maior conversão comparados aos sistemas catalíticos convencionais (NaOH e H₂SO₄), utilizados nas mesmas condições. A reação conduzida foi a transesterificação do óleo de soja em reator de vidro com mistura perfeita, considerando-se a proporção molar óleo/álcool (metanol)/catalisador de 100/400/1, nos tempos de reação pré-determinados. Os catalisadores foram FASCAT 4100/FASCAT 4201/LIOCAT 118 com a fórmula molecular (C₄H₉)SnO(OH)/(C₄H₉)₂SnO/(C₄H₉)₂Sn(C₁₂H₂₃O₂) e nomenclatura comercial ácido butilestanóico/óxido de dibutilestanho/dibutil dilaurato de estanho respectivamente. Com um tempo de reação de 10 hora, verificou-se que LIOCAT 118 foi o catalisador que atingiu o maior conversão em biodiesel, cerca de 35%, tal fato pode ser relacionado as suas características eletrônicas e estruturais e, em consequência, seu potencial em catalisar a reação de metanólise do óleo de soja. A ordem de eficiência em termos de conversão é a seguinte: LIOCAT 118 > FASCAT 4201 > FASCAT 4100.

De acordo com Monteiro *et al.* (2005), foi obtido o biodiesel através da reação de esterificação de ácidos graxos de palma com o metanol e etanol, utilizando um catalisador à base de nióbio. O óxido de nióbio foi calcinado a 300°C por 2 horas e o

processo foi realizado em um reator de autoclave de aço inoxidável com agitador mecânico, onde foram adicionados ao reator 307g de ácido graxo e 149ml de metanol e 2% do catalisador. Essa mistura foi aquecida a temperatura de 130°C em um reator fechado, sob agitação de 500 rpm. Analisaram a influência do tipo de álcool (metanol e etanol) utilizado na reação, na presença e na ausência de 2% de catalisador de nióbio para ambos os álcoois. Os resultados obtidos foram que as reações com etanol possuem rendimentos mais baixos que as reações do metanol, cerca de 20% e 82% respectivamente. Também foram realizados estudos cinéticos com os resultados das conversões dos álcoois, a fim de se determinar quais constantes que sofrem influência do álcool utilizado, bem como da presença de catalisador. Foi observado que o mau desempenho da reação etílica sobre esse tipo de catalisador foi devido a maior interação com a água formando um azeótropo, e o metanol apresentou um bom ajuste na modelagem cinética.

De acordo com as pesquisas de Cruz *et al.* (2005), foi utilizado o óleo de palma nas composições (ácido láurico, 1,2%; ácido mirístico, 0,1%; ácido palmítico, 46,4%; ácido oléico, 41,2%; ácido linoléico, 11,1%) na fabricação do biodiesel através da reação de esterificação em um reator autoclave do tipo PARR 4842, feito de aço inox com o volume útil de 600ml e pressão máxima de 7030696 Kg/m². O reator possui agitação e manta externa para aquecimento. Os catalisadores usados à base de nióbio (HY-340) foram analisados de duas maneiras: com e sem calcinação, onde foi verificado que os catalisadores calcinados atingiram uma conversão de cerca de 80% devido ao fato de a calcinação ter ativado os sítios ácidos da superfície do catalisador, com a eliminação de moléculas de água adsorvidas na sua superfície, possibilitando uma reutilização do catalisador por duas vezes sem que haja desativação, enquanto que, os catalisadores sem calcinação tiveram uma conversão muito baixa de 35% e não possibilitou nenhuma reutilização. Durante o processo o álcool (metanol) foi utilizado em excesso a fim de deslocar o equilíbrio para um máximo rendimento do éster. O tempo de reação se iniciava quando a temperatura do reagente atingia 130°C, em períodos determinados (5, 10, 15, 20, 25, 30, 45 e 60 minutos) foram retiradas alíquotas para a análise do índice de acidez que determina a conversão da reação e indica o teor de ácidos livres. Concluíram que o catalisador à base de nióbio utilizado, possui uma boa atividade catalítica, não desativa rapidamente, manteve-se uma alta conversão onde a calcinação aumenta consideravelmente a atividade catalítica.

Abreu *et al.* (2005) preparou catalisadores sólidos obtidos pelo suporte de óxido de zinco e estanho sobre alumina na reação de transesterificação do óleo de soja com diferentes álcoois, onde os catalisadores foram recuperados no final da reação e reutilizados sem perdas nas suas atividades catalíticas. Na preparação do $(Al_2O_3)_8(SnO)_2$ (1) foram realizadas duas soluções aquosas, uma contendo cloreto de estanho (II) (1,128g, 5mmol) e outra nitrato de alumínio (7,502g, 20mmol) foram lentamente adicionadas sob agitação magnética a uma solução tampão aquosa 0.75M composta de carbonato e hidróxido de sódio na temperatura ambiente por 30 min, durante 12 horas. O Preparo do $(Al_2O_3)_8(ZnO)_2$ (2) foi realizado a parti do um procedimento similar ao descrito para (1), usando sulfato de zinco (1,437g, 5mmol) e nitrato de alumínio (7,502g, 20mmol). O Preparo do (Al_2O_3) (3) uma solução aquosa contendo nitrato de alumínio (7,502g, 20mmol) foi lentamente adicionado sob agitação magnética a uma solução tampão aquosa 0,75M de carbonato e hidróxido de sódio. Os principais resultados obtidos para o uso dos catalisadores sólidos foram os de números (1 e 2) chegando a uma conversão de aproximadamente 80% a temperatura de 60°C em uma duração de 4h de reação. Após a reação, os catalisadores foram recuperados, lavados com metanol e secos a 100°C por 1 hora. Uma vez que os sólidos (1 e 2) tiveram atividade catalítica similar para a metanólise do óleo de soja, o catalisador (2) foi escolhido para estudar a alcoólise utilizando outros álcoois do tipo: metanol, etanol, n-propanol, iso-propanol, n-butanol, terc-butanol e ciclo-hexanol. A melhor converção foi utilizando o álcool metanol (84,30%) e o menor rendimento foi o álcool n-butanol (0,07%) nas mesmas condições. Com isso, verificou-se que as atividades reacionais diminuíram com o aumento da cadeia carbônica na presença de álcoois lineares, e foram quase nulas na presença de álcoois ramificados. Os sólidos metálicos do tipo $(Al_2O_3)_x(SnO)_y(ZnO)_z$ se mostraram ativos para a reação de transesterificação de óleo de soja, usando-se diferentes álcoois. Poucas diferenças de conversão foram notadas pela presença de estanho ou zinco nos sólidos, provavelmente por eles possuírem praticamente a mesma acidez superficial. Demonstrou-se, também, que as atividades catalíticas são maiores quando se utilizam álcoois de cadeia lineares curtas.

Lee *et al* (2004), estudou o processo de produção de biodiesel a partir de VOs (óleos vegetais), usando a catálise heterogênea. O catalisador utilizado neste trabalho foi o Na/NaOH/ γ - Al_2O_3 . Foram estudadas ainda as seguintes condições de

reação: tempo de reação, velocidade de agitação, o uso de um co-solvente, a proporção óleo/metanol e a quantidade de catalisador utilizado.

Durante a preparação do catalisador foram realizadas as seguintes etapas: para eliminação de possíveis espécies químicas adsorvidas na superfície da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, esta passou por um pré-tratamento à 550°C por 12 horas. A $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ pré-tratada foi introduzida num reator, equipado com um sistema de agitação contínua, uma linha de fluxo de nitrogênio e dois coletores de reagentes sólidos. O reator foi aquecido à uma temperatura de 320°C e uma quantidade predeterminada de NaOH foi adicionada a um dos coletores (0-30% em peso). A agitação foi contínua por 3 horas nesta mesma temperatura. O sódio metálico (Na) foi adicionado no segundo coletor (0-30% em peso). A mistura foi agitada durante 9 horas na mesma temperatura. O novo catalisador obtido foi levado para um dessecador até atingir a temperatura ambiente (KIM *et al*, 2004). Foram realizadas as análises de: BET (determinação da área específica e volume e tamanho de poros), XPS (determinação de energia adsorvida), DRX (determinação de fases presentes) e TPD (determinação da acidez) (LEE *et al*, 2004).

Durante a reação de obtenção do biodiesel através da transesterificação de VO's (especificamente para este trabalho o óleo utilizado foi o de soja), foi utilizado um reator batelada de 100mL de aço inoxidável, equipado com um controlador de temperatura. Foram utilizados 50mL de óleo de soja (óleo comercial), 18,3mL de metanol (proporção molar de 9:1 do metanol/óleo), 10ml de n-haxano (co-solvente), 1g do catalisador (Na/NaOH/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$). A reação ocorreu a uma temperatura de 60°C com uma agitação de 300 rpm durante 2 horas. A concentração do biodiesel foi medida por cromatografia gasosa (GC), para esta análise foi dissolvido 1ml de biodiesel em 5mL de n-haxano, sendo utilizado 5 μ l para a GC (LEE *et al*, 2004).

A conversão do óleo em biodiesel foi calculada de acordo com a equação (1), para uma reação (01):

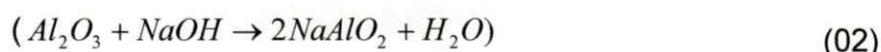


$$\% \text{ conversão} = \frac{\left(\frac{\text{peso do biodiesel}}{\text{PM do biodiesel}} \right) \text{concentração do biodiesel}}{\left(\frac{\text{peso do óleo}}{\text{PM do óleo}} \right).3} \cdot 100 \quad (01)$$

Onde esse co-fator (3), representa o número de glicerídeos presentes na reação, como é um triglicerídeos, então usou-se o número 3.

Através da análise de BET foi verificado que a $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ possui a maior área superficial ($143,1\text{m}^2/\text{g}$), o maior volume de poros ($0,481\text{cm}^3/\text{g}$) e o menor diâmetro de poro ($134,3\text{\AA}$), quando comparado com os outros catalisadores ($\text{Na}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{NaOH}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Na}/\text{NaOH}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$). O catalisador deste trabalho $\text{Na}/\text{NaOH}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, apresentou a menor área superficial ($83,2\text{m}^2/\text{g}$), o menor volume de poros ($0,322\text{cm}^3/\text{g}$) e o maior diâmetro de poro ($155,0\text{\AA}$), quando comparado com os outros catalisadores ($\text{Na}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{NaOH}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) (LEE *et al*, 2004).

Na análise de DRX foi verificada a presença da segunda fase de aluminato de sódio, formada pela adição do NaOH, de acordo com a reação 02.



O ensaio de XPS mostrou que o $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ apresentou a maior banda de energia adsorvida. Os catalisadores $\text{Na}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\text{NaOH}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ possuem energias menores que o $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e o catalisador específico deste estudo $\text{Na}/\text{NaOH}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ teve a sua banda de energia adsorvida intensificada devido à formação de sítios ativos fortes derivados da segunda fase de aluminato de sódio, que foram confirmados pela análise de TPD (LEE *et al*, 2004).

O máximo de biodiesel produzido de 20% na rota homogênea, enquanto que na rota heterogênea o biodiesel produzido foi de 94%. Na rota heterogênea, os reagentes foram separados em duas fases e a NaOH diminuiu a velocidade da reação. Pela estequiometria da reação, a proporção de metanol/óleo deveria ser de 3:1, porém foi utilizada a proporção de 9:1, o que favoreceu consideravelmente a produção do biodiesel, proporção esta bem diferente da utilizada na rota homogênea (FREEDMAN *et al*, 1984 e BAK *et al*, 1996).

A quantidade ótima de catalisador foi de 1g e o catalisador heterogêneo $\text{Na}/\text{NaOH}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ apresentou um melhor desempenho quando comparado com o catalisador homogêneo NaOH (LEE *et al*, 2004).

2.10 Materiais Mesoporosos

De acordo com a definição da IUPAC, materiais mesoporosos são aqueles que têm diâmetro de poros entre 20 e 500 Å. O interesse pela pesquisa desses materiais tem crescido em todo o mundo. Este fato deve-se não apenas ao interesse pelo estudo, mas, principalmente, à necessidade industrial de inserir em seus processos materiais mais eficientes e adequados, contemplando aspectos de limitações dos materiais microporosos como, por exemplo, permitir que moléculas de grandes dimensões tenham acesso às cavidades mantendo se possível às propriedades interessantes dos materiais microporosos e, desta forma, associando as vantagens das peneiras micro e mesoporosas (NEVES, 2003).

Em 1992, pesquisadores da Mobil Corporation descobriram a família dos silicatos/aluminofosfatos mesoporosa denominada de M41S com estrutura porosa uniforme (BECK *et al.*, 1992). Esse fato resultou no ressurgimento da pesquisa desses materiais, em todo o mundo. Um dos membros dessa família, o MCM-41, possui um arranjo regular de canais uniformes com diâmetro que varia de 15 a 100Å, dependendo das condições de síntese (Figura 4).

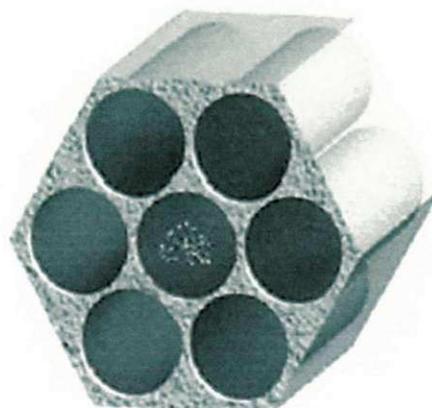


Figura 4: Representação esquemática da estrutura da MCM 41.
Fonte: NEVES, 2003.

Os poros desses materiais são tão regulares, porém bem maiores do que aqueles encontrados em materiais cristalinos como a zeólita, oferecendo assim novas oportunidades de aplicação em catálise (NEVES, 2003).

A manutenção das propriedades interessantes dos materiais microporosos nas peneiras mesoporosas depende da composição e/ou modificação pós-síntese. A MCM-41 é considerada o ponto de partida para posteriores preparação de materiais com heteroátomos substituintes do silício na estrutura, como por exemplo: alumínio, gálio, titânio, vanádio, ferro, manganês e cromo (NEVES, 2003) de acordo com o tipo de catálise que se deseja realizar ou da aplicação para a qual se destina o material. Sua síntese envolve como reagentes de partida uma fonte de silício, um surfactante, responsável pela formação dos poros e canais e um agente mineralizante, geralmente hidroxilas. As temperaturas de tratamento hidrotérmico variam de 100 a 150°C, por um período que varia de 2 a 110 horas (CARDOSO *et al.*, 2001).

A MCM-41 é um material mesoporoso que apresenta relação Si/Al infinita quando sintetizados. É uma sílica amorfa ou uma estrutura de aluminossilicato com um arranjo hexagonal de poros uniformes como mostra a Figura 5. Os poros são de três a cinco vezes maiores do que os da maioria das zeólitas (BECK *et al.*, 1992).

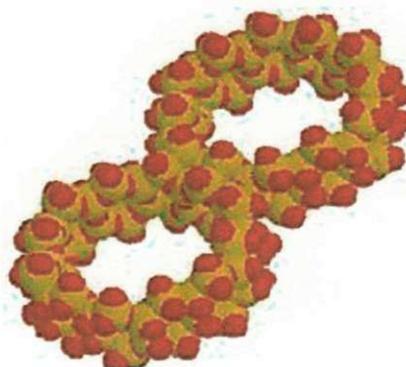


Figura 5: Poros hexagonais da MCM-41.
Fonte: BRECK *et al.*, 1992

A preparação da MCM-41 resultará sempre em produtos com grande área superficial ($>1000 \text{ m}^2/\text{g}$) conforme encontrado por diversos autores (NEVES, 2003), e grandes volumes poroso ($> 0.9 \text{ cm}^3/\text{g}$). Para sua caracterização, uma das técnicas utilizadas é a Difração de Raios-X. Nesse sentido a literatura (BECK *et al.*, 1992; GOMES, 2001; LOC *et al.*, 1983) apresentam difratograma padrão que permite, por comparação, a identificação da fase mesoporosa MCM-41. A curva de adsorção - dessorção de nitrogênio nas isotermas de MCM-41 mostra um ponto de inflexão em

$p/p_0=0.38$, como mostra a Figura 6 (ZHAO *et al.*, 1994), e a isoterma reversível sem o efeito de histerese (KRESGE *et al.*, 1992; SCHMIDT *et al.*, 1995). O ponto de inflexão está relacionado com o diâmetro do poro.

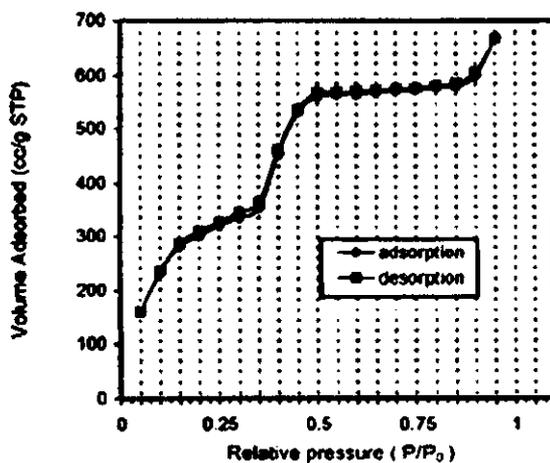


Figura 6: Isotermas de adsorção / dessorção de N₂ da MCM-41.
Fonte: ZHAO *et al.*, 1994.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste tópico descreve-se os materiais utilizados bem como a metodologia experimental adotada seguindo os sub-tópicos: materiais e equipamentos; síntese da peneira mesoporosa MCM-41; impregnação do molibdênio; metodologia da rota homogênea e heterogênea para produção do biodiesel.

3.1 Materiais

Foram utilizados os seguintes reagentes para a síntese do catalisador MCM-41:

- TEOS (tetraetilortossilicato) (Merck), CTABr (Brometo de hexadeciltrimetilamônio);
- HMA (Heptamolibdato de Amônio) (Merck);
- NH_4OH a 25 % (Hidróxido de amônia) (Merck).

Para produção do biodiesel foi utilizado o Óleo de Soja (Soya) comercial e refinado, vendido nos estabelecimentos comerciais.

Os reagentes utilizados na rota homogêneas foram:

- Álcool Etílico Absoluto 98% Anidro (Merck);
- Hidróxido de Sódio (NaOH) (Lentilhas) (Merck).

Na produção do biodiesel na rota heterogênea foram utilizados:

- Hidróxido de sódio (NaOH) (Merck);
- Álcool Metílico 99,3% Anidro (Merck);
- Catalisadores: MCM-41, 5%MoMCM-41, 10%MoMCM-41 e 15%MoMCM-41.

3.2 Metodologia da Síntese da MCM-41

Os materiais e a metodologia experimental da síntese da peneira mesoporosa MCM-41 foram os mesmos desenvolvidos por CAI *et al.* (1999) e com adaptações realizadas por NEVES (2003).

A síntese foi realizada numa capela, onde foi dissolvida 924ml de NH_4OH e 4g de CTABr em 198mL de água deionizada sob agitação de aproximadamente 450rpm. Quando a solução tornou-se homogênea, após 2 minutos adicionou-se vagarosamente 19,4mL de TEOS e agitou-se até obter um pH em torno de 11,4, o que resultou num tempo de agitação de 2,5 horas.

O gel da síntese foi preparado com a composição molar de 525 H_2O : 69 NH_4OH : 0,125 CTABr: 1 TEOS.

Em seguida, o gel foi filtrado (filtração a vácuo) e lavado com água deionizada até que o odor de amônia tivesse desaparecido, usando-se em torno de 2L em água deionizada. Em seguida o produto foi colocado em um almofariz onde foi seco à estufa (modelo FANEM A-HT) a 100°C por 3 ou 4 horas.

A calcinação (tratamento térmico) foi realizada em uma mufla a uma temperatura de aquecimento a $5^\circ\text{C}/\text{min}$, mantendo-se a 550°C por 4 horas.

Após a calcinação iniciou-se a etapa de preparação do catalisador MoMCM-41. O MoO_3 depositado sobre o suporte da MCM-41 foi obtido a partir da decomposição térmica do Heptamolibdato de Amônio ou HMA ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$). Inicialmente 3g de HMA foram submetidas à temperatura de 350°C por 4 horas a uma taxa de aquecimento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$. O tempo de 4 horas foi suficiente para que a massa mantevesse constante. Em seguida iniciou-se a impregnação do MoO_3 no MCM-41 através da metodologia de mistura física que consiste em misturar fisicamente MoO_3 e MCM-41 utilizando um almofariz.

3.3 Produção do Biodiesel na Rota Homogênea

O biodiesel foi preparado a partir do óleo de soja comum, utilizando a via etílica com a reação de transesterificação realizada em um balão de fundo chato, utilizou-se 100,0g do óleo de soja, 31,0g de álcool etílico absoluto e 1% do catalisador (1g de NaOH). Essa mistura foi mantida a temperatura oscilante entre $50\text{-}60^\circ\text{C}$, sob agitação magnética durante 90 minutos. A Figura 7 ilustra o processo de produção do biodiesel.

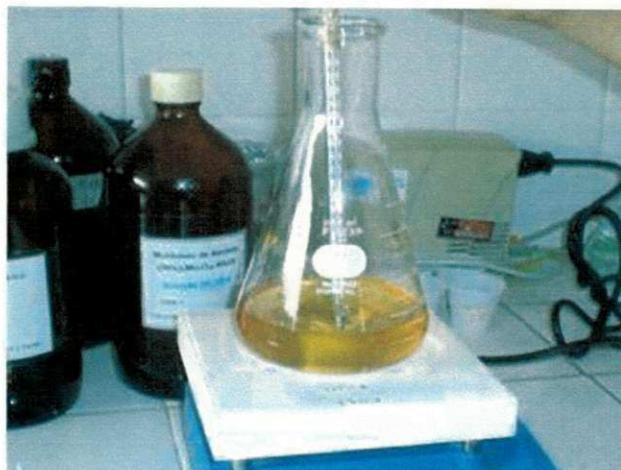


Figura 7: Processo de produção do biodiesel.

Após a reação, a mistura foi transferida para um funil de separação, onde permaneceu em repouso até ocorrer à separação das fases. A fase superior é o biodiesel e a inferior é a glicerina. A Figura 8 ilustra as duas fases obtidas. A glicerina foi descartada e a fase superior lavada gradativamente com 30mL de água aquecida. Este procedimento foi repetido até a retirada de todas as impurezas. Em seguida o biodiesel purificado foi aquecido a uma temperatura de 105°C, para remover a água remanescente durante a etapa de lavagem.



Figura 8: Separação de fases do biodiesel.

3.4 Produção do Biodiesel Rota Heterogênea

A Produção de biodiesel usando catalisadores heterogêneos foi realizada no Laboratório de Tecnologias Verdes - GreenTec da Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ, onde foram testados os seguintes catalisadores heterogêneos: MCM-41, 5% MoMCM-41, 10% MoMCM-41 e 15% MoMCM-41 na produção de biodiesel. Foram realizadas as análises de densidade, viscosidade, glicerol enzimático e cromatografia gasosa.

Em um becker pesou-se 40,0g do óleo de soja, 12,0g do álcool metanol e 1,6g do catalisador, que foram adicionados em um reator PARR 4842 do tipo autoclave, feito de aço inox, com volume útil de 300mL e pressão máxima de trabalho 2.109.209 Kgf/m². O equipamento possui um tudo para retirada de amostras, bem como um sistema de agitação e manta externa para aquecimento (Figura 9). Após colocar todos os reagentes no reator e fechá-lo com segurança, deu-se início a reação de transesterificação. O reator foi ajustado a uma temperatura de 200°C, uma pressão de 14.061,39 Kgf/m², rotação de 500rpm e tempo de reação de 60 min. Destaca-se que o tempo de reação só foi contado após a temperatura ser estabilizada em 200°C.



Figura 9: Equipamento para a produção de biodiesel composto de: Reator PARR 4842, manômetro, agitador e sistema de aquecimento.

Depois da reação, a mistura foi colocada em um balão de decantação e deixada por 2 horas até perceber a separação de fases, em seguida foi retirada à

fase menos densa (biodiesel) onde efetuou-se a filtração a vácuo, retirando-se os resíduos de catalisador ainda existentes. Após a filtração, o biodiesel foi colocado de volta em um balão de decantação para efetuar a etapa de lavagem, onde foram adicionadas 20% de água destilada a temperatura ambiente em relação ao volume do biodiesel (Figura 10). Este processo foi repedido até que a água de lavagem não estivesse mais básica, identificada com gotas de fenolftaleína.

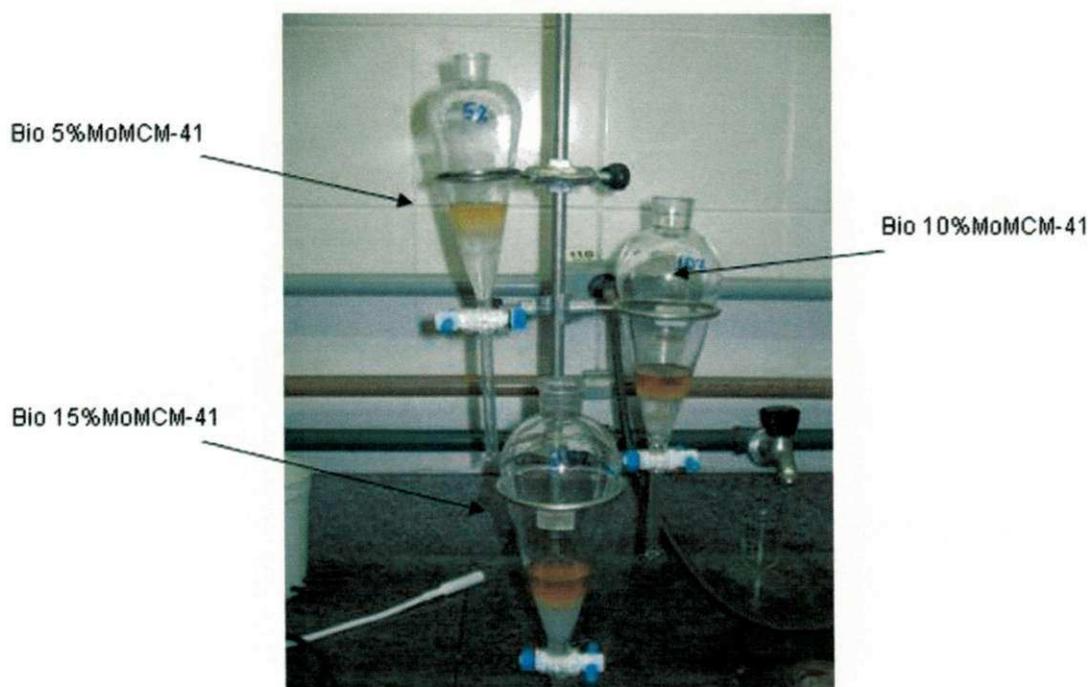


Figura 10: Processo de lavagem do biodiesel.

Em seguida, o biodiesel foi colocado em uma chapa aquecedora (Figura 11) a uma temperatura de 110°C durante 10 minutos, para retirar a água existente (etapa de purificação). Após esta etapa o biodiesel foi encaminhado para análises.

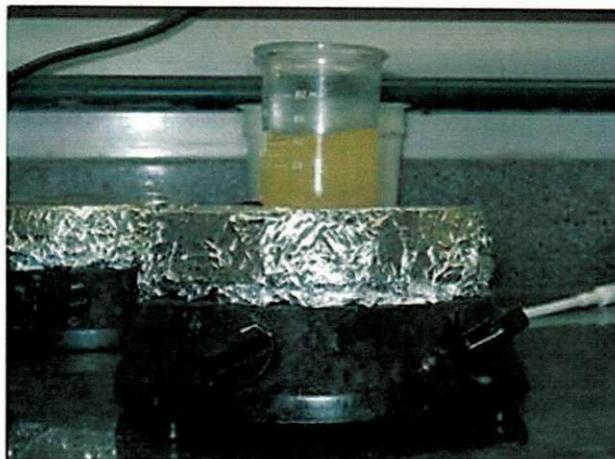


Figura 11: Aquecimento do Biodiesel.

3.5 Análises

3.5.1 Densidade

A análise de densidade do óleo de soja e das amostras de biodiesel obtido com diferentes catalisadores foi realizada no equipamento Anton Paar DNA 4500. A análise foi realizada a uma temperatura de 20°C (Figura 12). Injetou-se 3mL de cada amostra a temperatura ambiente, através de uma seringa plástica de 5mL auxiliado por sucção interna através de uma bomba a vácuo. Os resultados são obtidos após 5 minutos quando a amostra atinge a temperatura de 20°C, onde a densidade é expressa em g/cm^3 . Foram realizadas duplicatas em cada amostra, realizando-se a média dos valores obtidos.



Figura 12: Anton Paar DNA 4500

3.5.2 Viscosidade Cinemática

A análise de viscosidade do óleo de soja e das amostras diferentes do biodiesel foi realizada no equipamento Viscosímetro Cinemático CT 2000 – Cannon, composto de três tubos capilares de diferentes fatores mergulhados em banho com água termostaticado (temperatura controlada) (Figura 13). A análise foi realizada a uma temperatura de 40°C, onde 9mL de cada amostra do biodiesel produzido foi colocada no tubo 100 com uma pipeta eletrônica, deixando-se que a mesma atinja a temperatura do banho (40°C) por aproximadamente 10 minutos, depois marcou o tempo de escoamento e calculou através da equação 2 a viscosidade, usando o fator do tubo 100. Foram realizadas duplicatas de cada amostra, onde foi determinada a média.



Figura 13: Viscosímetro Cinemático CT 2000 – Cannon

$$V = t \cdot 60 \cdot R$$

Onde:

V – Viscosidade Cinemática (Cst)

t – tempo (min)

R – Fator (ft^2/s^2)

3.5.3 Glicerol enzimático

O Glicerol Enzimático é uma análise patenteada pela UFRJ, que tem como objetivo quantificar o glicerol (total e livre) em uma amostra de biodiesel por espectrofotometria de luz visível, utilizando um kit contendo enzimas, reagentes para enzimas e tensoativo.

O glicerol enzimático pode atingir os valores máximos de glicerol livre de 0,02% e glicerol total de 0,24% de acordo com o apresentado na Tabela 2. Acima destes valores a reação desloca-se para a formação do glicerol, onde será um primeiro indício de que o biodiesel analisado não terá uma boa conversão, apesar destes valores, de acordo com a literatura, catalisadores heterogêneos podem

atingir o valor máximo do glicerol total em até 3,0% possibilitando assim uma boa conversão (ARANDA, 2005). Observa-se na Figura 14 o Espectro Fotômetro G-1080 (340/950nm) Quimis utilizado.

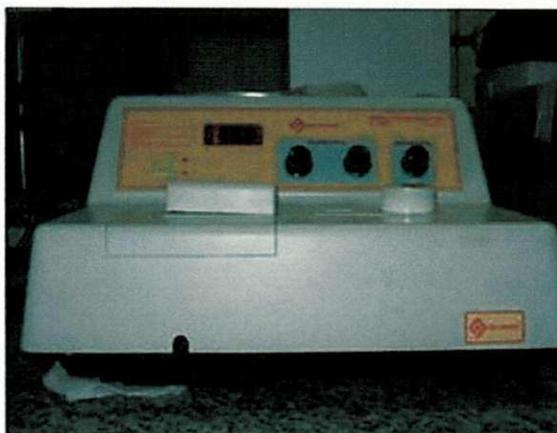


Figura 14: Espectro Fotômetro G-1080 (340/950nm) Quimis.

Para essa análise utilizou-se o seguinte procedimento: adicionou em um pequeno recipiente de plástico (ependorf), 10 μ L de cada amostra de biodiesel com 990 μ L de água destilada e 100 μ L do reagente de solubilidade, agitando-se bem. Em seguida, retirou-se em duplicatas 20 μ L de cada amostra e colocou-se em tubos de ensaios e adicionou-se 2mL do reagente de análises, efetuando-se homogeneização (Figura 15). Em seguida, colocou-se os tubos de ensaio em banho-maria por 10 minutos a uma temperatura de 37°C. Após 10 minutos, as amostras foram colocadas no equipamento Espectro Fotômetro (Figura 16), para efetuar a análise de absorbância média de cada amostra, onde foi subtraída pela absorbância do teste em branco.



Figura 15: Tubos de ensaios com amostras de biodiesel.

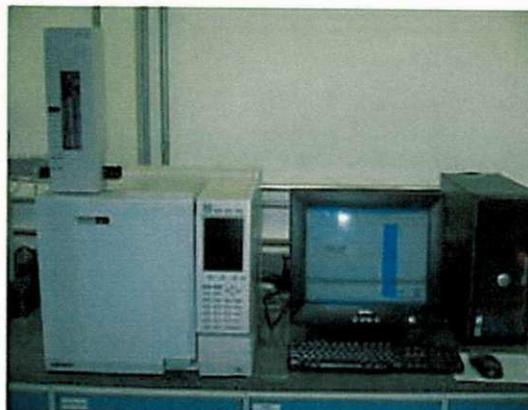


Figura 16: Análise do glicerol enzimático.

3.5.4 Cromatografia gasosa

A Cromatografia Gasosa foi realizada em dois aparelhos CG-2010 Shimadzu, Gas Chromatograph (mono-di-tri e glicerol livre) e o CG-2014 Shimadzu, Gas Chromatograph (éster e álcool), ambos usando as mesmas condições: gás de arraste nitrogênio (N_2), coluna capilar, detector de ionização de chama (FID) e teste em branco com o seguinte padrão: uso de padrão interno - heptadecanoato de metila para ésteres; isopropanol para álcool; butanotriol e tricaprina para mono, di e tri e curva de calibração com monoleína, dioleína, trioleína (Figura 17).

Na Cromatografia Gasosa foram analisados os teores de mono, di e triglicérides, o teor de álcool (etanol ou metanol) e o teor de ésteres (o que indica a conversão). Estas análises isoladamente não dizem muita coisa, mas o conjunto é importante. Baixos teores de mono, di, tri e glicerol associado ao alto teor de ésteres, indicam um produto de qualidade.



(a)



(b)

Figura 17: Shimadzu, Gas Chromatograph. a) CG-2010 e b) CG-2014.

3.6 Caracterização do Catalisador

3.6.1 Difração de Raios-X

A análise por difração de raios-X, aplicada na caracterização de sólidos, cumpre o importante papel de informar qualitativa e quantitativamente sobre a estrutura e as fases cristalinas numa amostra. Esta técnica pode também ser usada para determinar expansões ou contrações da rede da zeólita a partir da medida da posição de picos selecionados. O tipo de cátion trocado, também, pode provocar variações na posição dos picos de DRX (GARRALON, 1998), embora este método não seja suficiente para demonstrar o tipo de substituição ocorrida.

Os difratogramas de raios X (DRX) foram obtidos no Laboratório de Engenharia de Materiais da UFCG, utilizando-se um difratômetro Shimadzu modelo

XRD 600, com fonte de radiação $\text{CuK}\alpha$. A varredura foi realizada a baixo ângulo de 1 a 10° (2θ) com intervalos de $0,02^\circ$ e tempo de aquisição de 2s.

3.6.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

A técnica de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) é utilizada para se obter informações da estrutura de um material além de permitir a identificação de uma microestrutura utilizando a técnica de difração de elétrons ou a imagem obtida em alta resolução. Podem-se também obter por MET, através de técnicas de Energia Dispersivas de Raios-X (EDX), a identificação química de pequenas partículas visualizadas pelo microscópio através de emissões de raios-X característicos específicos para cada elemento.

O microscópio eletrônico de transmissão é composto de um sistema de iluminação e um sistema de projeção de imagem, conseguindo atingir um alto poder de resolução com valores na faixa de 0,2 nm. O seu princípio de funcionamento está relacionado com o fato dos elétrons atravessarem a amostra (JORDÃO, 2000).

Por permitir informações sobre dispersão, distribuição de tamanho de partículas e interação entre metais, esta técnica destaca-se na avaliação de catalisadores, uma vez que tais características quando obtidas com êxito, garantem uma boa atividade catalítica.

A análise de microscopia eletrônica de transmissão (MET) foi realizada no Instituto de Química da UNESP em Araraquara/ SP, em um microscópio eletrônico de transmissão Philips CM200, com filamento de tungstênio e resolução de 0,14nm a 200kV equipado com um detector de raios-X para análise de EDX.

3.7 Caracterização do Óleo de Soja

Fora realizadas as seguintes determinações no óleo da soja: Índice de acidez; determinação de umidade a 85°C ; determinação de alcalinidade livre (catalisador ativo), alcalinidade total (catalisador ativo + sabão), e alcalinidade combinada (sabão), na mistura reacional do biodiesel.

3.7.1 Índice de acidez

Esta determinação será realizada a partir do índice de ácido (I.A) é o número de mg de KOH necessário para neutralizar os ácidos graxos livres em 1 grama de amostra.

Os reagentes utilizados nessa determinação foram: a solução de NaOH 0,25N e a solução de fenolftaleína 1% em álcool.

A análise foi realizada por titulometria, usando o NaOH 0,25N como titulante e uma massa da amostra que variou entre 0,5 e 1,0g. Adicionou-se 0,5mL (02 gotas) de fenolftaleína e agitou para a dissolução da amostra. Deixou-se gotejar de uma bureta a solução de NaOH 0,25N, agitando-se sempre o erlenmeyer até que a cor rósea aparecesse e permanecesse por, pelo menos, 15 seg.

O índice de acidez foi determinando utilizando a equação 03.

$$IA = 7,05 \cdot \frac{V}{m} \quad (03)$$

A unidade do índice de acidez é expressa em porcentagem de ácidos graxos, onde "V" é o volume em mL gastos as solução de hidróxido NaOH 0,25N na titulação e "m" é a massa (em gramas) da amostra titulada.

3.7.2 – Determinação de umidade a 85°C

Pesou 5,0g da amostra em uma cápsula de porcelana de 50mL, previamente aquecida por uma hora em estufa a 85°C, resfriada em dessecador com cloreto de cálcio anidro e pesada. Aqueceu em estufa a 85°C por uma hora. Resfriou em um dessecador até a temperatura ambiente, onde foi pesada. Repetiu as operações de aquecimento e resfriamento até o peso ficar constante. Utilizou a equação (04).

$$\text{Cálculo: } \frac{100N}{P} = \text{umidade a } 85^{\circ}\text{C por cento } \frac{P}{p} \quad (04)$$

Onde o "P" é o número de g da umidade e "N" é o número g de amostra.

3.7.3 Determinação de alcalinidade livre (catalisador ativo), alcalinidade total (catalisador ativo + sabão), e alcalinidade combinada (sabão), na mistura reacional do biodiesel.

A alcalinidade livre é dosada com HCl 0,1N, usando fenolftaleína como indicador. A titulação prossegue com outro indicador (o azul de bromofenol) até que todo sabão tenha sido titulado. Este método permite avaliar a condição do catalisador e a presença de sabão.

Foram utilizados os seguintes reagentes e materiais:

- um erlenmeyer de 250mL,
- uma pipeta graduada de 10mL,
- uma bureta de 25mL,
- uma proveta de 50mL,
- balança analítica, com precisão de 0,001g,
- uma solução indicadora de fenolftaleína a 1% em álcool,
- uma solução indicadora de azul de bromofenol a 0,1% em água,
- álcool etílico P.A. absoluto,
- ácido clorídrico HCl 0,1N até coloração verde claro.

Seguindo os procedimentos foi transferida uma amostra de alguns mL para um erlenmeyer, previamente tarado. Pesou-se uma amostra de aproximadamente 5g (m) e diluiu-se com aproximadamente 20mL de álcool etílico neutralizado com NaOH 0,1N. Titulou-se com HCl 0,1N até o desaparecimento da coloração rósea. Sendo V_1 o volume em mL gasto da bureta. Adicionou-se gotas do indicador azul de bromofenol e titulou-se novamente com HCl 0,1N até que a coloração da solução do erlenmeyer tornou-se verde claro. Sendo V_2 o volume consumido da bureta.

Cálculos:

a) Teor de catalisador NaOH (alcalinidade livre):

$$\frac{V_1 N}{m} \frac{\text{meq}}{\text{g}} \quad \text{ou} \quad \frac{V_1 N \cdot 4\%}{m} \text{ de NaOH}$$

Onde:

V_1 = volume de ácido gasto na primeira titulação.

N = Normalidade do ácido utilizado.

m = massa de amostra

b) Teor de sabão:

$$\frac{V_2 N}{m} \frac{\text{meq}}{\text{g}} \quad \text{ou} \quad \frac{V_2 N \cdot E\%}{10 \cdot m} \quad \text{de sabão}$$

Onde:

V_2 = volume de ácido gasto na segunda titulação.

N = Normalidade do ácido utilizado.

m = massa de amostra

E = peso equivalente do sabão. Pode ser calculado a partir do índice de saponificação do óleo (IS) em mg KOH/g.

c) Alcalinidade total:

$$\frac{V_T N}{m} \frac{\text{meq}}{\text{g}} \quad \text{ou} \quad \frac{V_T N \cdot 4\%}{m} \quad \text{de NaOH}$$

Onde:

V_T = soma dos volumes de ácido consumidos nas duas titulações. Então:

$$V_T = V_1 + V_2$$

d) Fração do catalisador que ainda mantém sua atividade (ainda não foi saponificado):

$$V_1 \cdot 100\%$$

4.0 RESULTADOS E DISCURSÕES

4.1 Difração de Raios-X

4.1.1 MCM – 41 sintetizado

O difratograma de Raios-X da MCM-41 é caracterizado por apresentar 4 picos de reflexão em baixo ângulo, na faixa de 2θ compreendidos entre 1,5 e 10 graus como é apresentado na Figura 18.

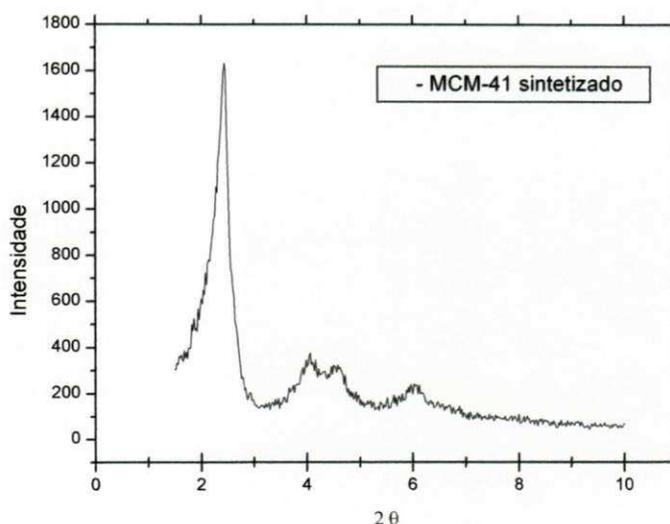


Figura 18: Difratograma de Raios-X da MCM-41 sintetizada.

4.1.2 Difração de Raios-X da MCM – 41 calcinada

Com a calcinação a ordenação estrutural do material MCM-41 melhorou consideravelmente o que pode ser caracterizado pelo o aumento da intensidade do pico que se deve à remoção completa de material orgânico presente no material e ao tempo de síntese como é apresentado na Figura 19. O deslocamento do pico em 2θ para 2,5 graus é associado à contração da estrutura do suporte.

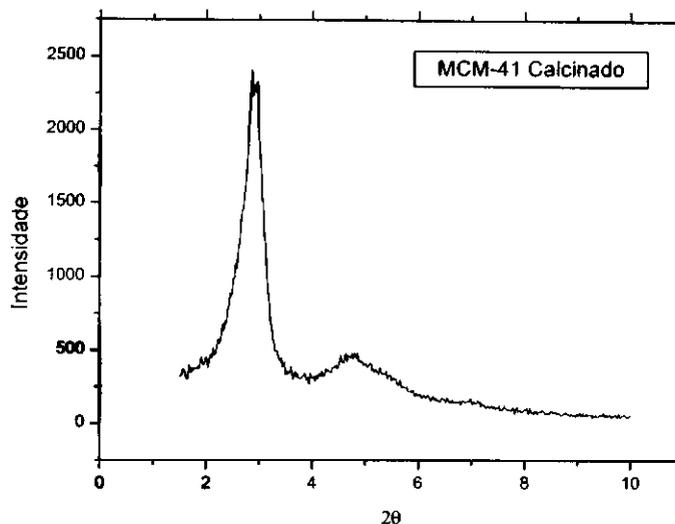


Figura 19: Difratoograma de Raios-X do MCM-41 calcinada.

O tratamento térmico (550°C por 6 horas) conduz a eliminação da maioria dos grupos funcionais orgânicos e a condensação da superfície do silanol, o que promove o aumento das pontes de siloxano, resultando na organização estrutural das paredes do suporte.

4.1.3 Difração de Raios-X das misturas MoMCM-41

Obteve-se a amostra MoMCM-41 através da mistura física do MoO_3 com MCM-41 e posterior tratamento térmico.

Após a realização das misturas físicas de 5, 10 e 15% em peso de MoO_3 no MCM-41 foram realizadas as difrações de raios-X de cada amostra após o tratamento térmico que está representada na Figura 20. O pico referente à amostra tratada termicamente de MoMCM-41 de 5% e 15% não foram observados quando comparada à amostra também tratada de 10%. MoMCM-41.

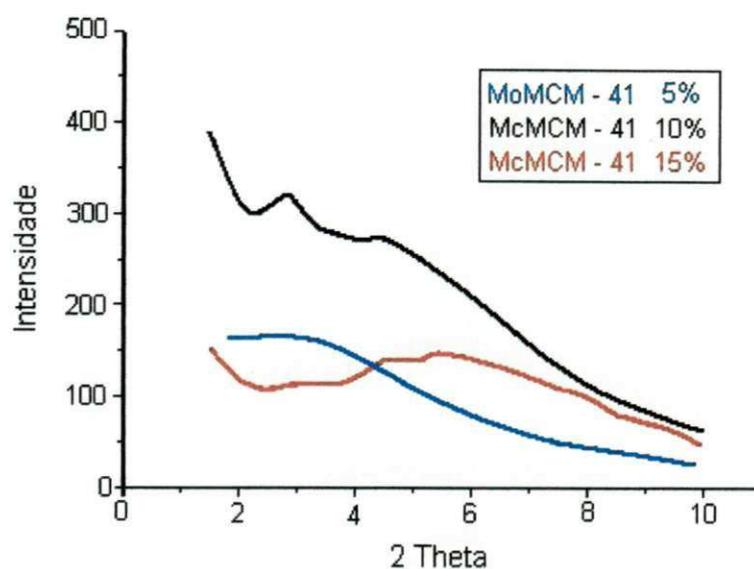


Figura 20: Difratoograma de Raios-X de 5%, 10% e 15% MoMCM-41.

4.2 Microscopias Eletrônicas de Transmissões (MET)

As Microscopias Eletrônicas de Transmissões do suporte catalítico MCM-41 seco e calcinado apresentados na Figura 21, comprovam a ordenação hexagonal do material mesoporoso MCM-41 com repetidos planos cristalográficos.

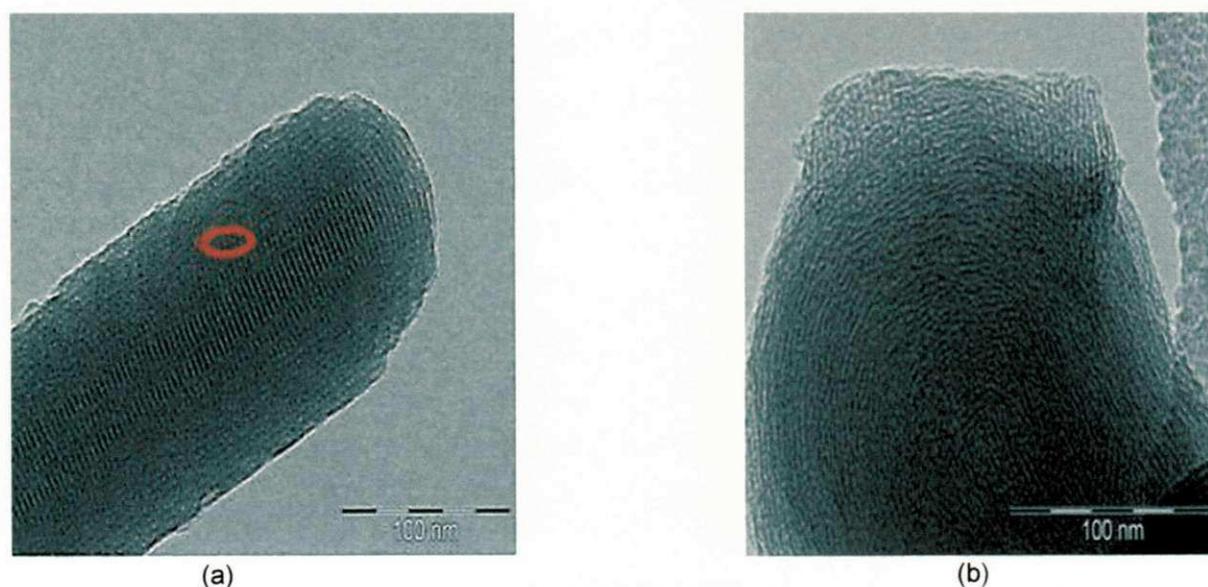


Figura 21: Micrografia obtida por MET da MCM-41 (a) seca e (b) após tratamento térmico.

As Figuras 21 e 22 ilustram as Micrografias Eletrônicas de Transmissão do catalisador do tipo MoMCM-41 com teores de 5%, 10% e 15% de molibdênio,

observando que a ordenação do material foi mantida após adição do metal MoO_3 , contradizendo com os resultados obtidos por DRX, os quais apresentaram redução na intensidade dos picos. Observa-se também a ausência de clusters dos óxidos metálicos, sendo indício de uma boa dispersão dos metais sobre o catalisador.

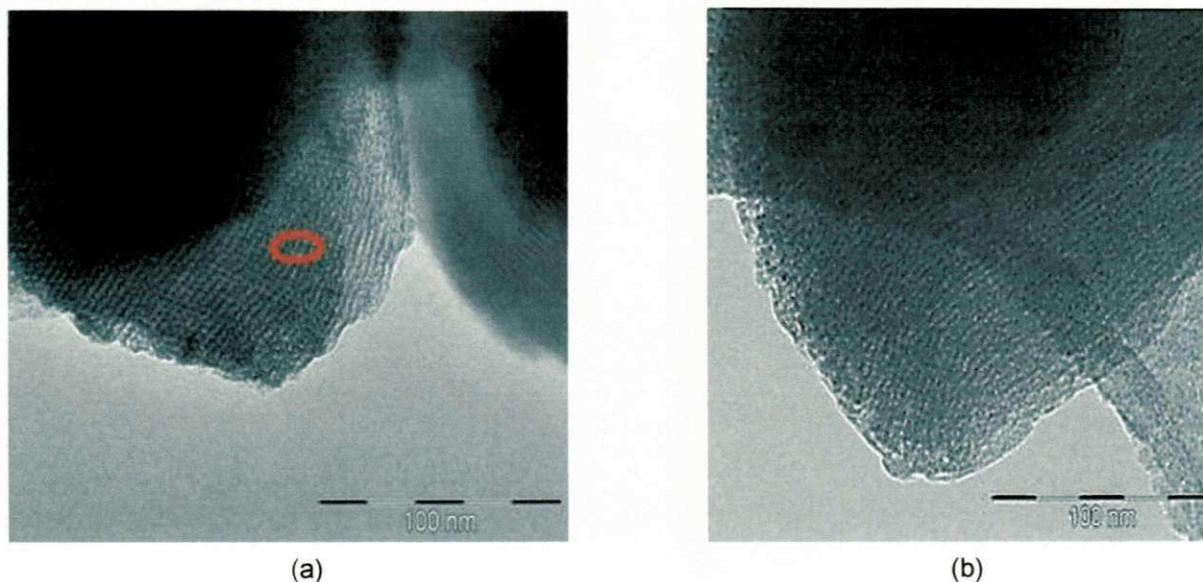


Figura 22: Micrografia obtida por MET do (a) 5%MoMCM-41 e (b) 10%MoMCM-41.

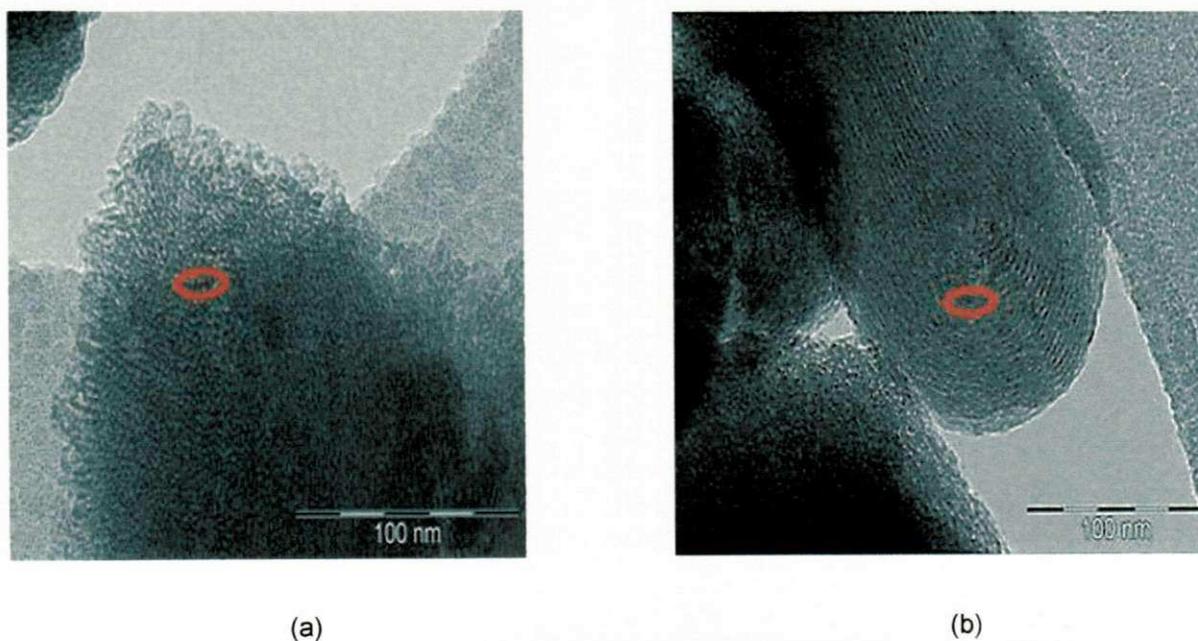


Figura 23: Micrografia obtida por MET do (a) 15%MoMCM-41 e (b) 25%MoMCM-41.

A análise elementar dos constituintes presentes na amostra da MCM-41 foi obtida através do EDX e este apresentou os elementos característicos da mostra da

MCM-41, onde identificou-se apenas o silício conforme pode ser observado na Figura 24. A presença do cobre (Cu) em todas as análises se deve ao fato da região analisada estar muito próxima do porte amostra de cobre, que acabou sendo excitado pelos elétrons provenientes dos feixes do microscópio provocando desta forma, a emissão e detecção de raios X oriundos do porta amostra.

A impregnação do metal Mo na MCM-41 foi comprovada pelos picos característicos no EDX ilustrado nas Figuras 25, 26 e 27, nas regiões circuladas nas respectivas Micrografias obtidas por MET (Figura 22a, 23a e 23b).

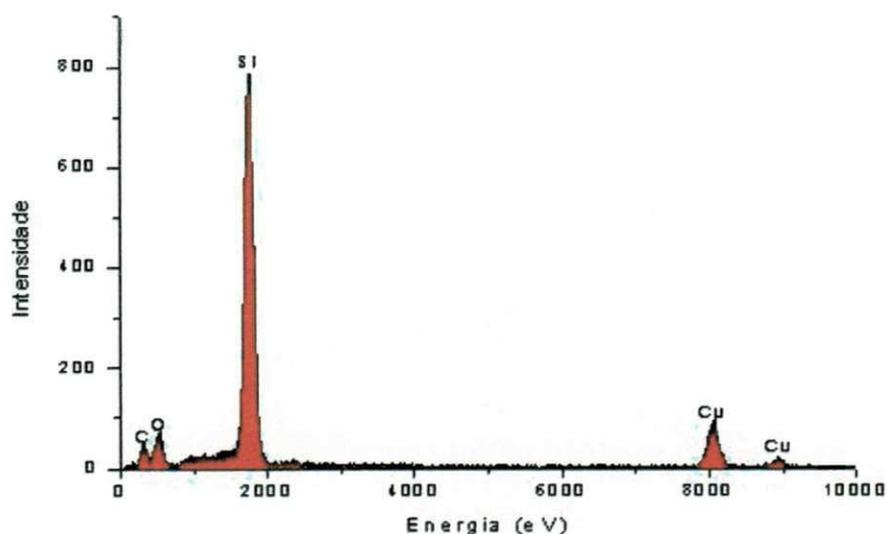


Figura 24: EDX do suporte de MCM-41 seca.

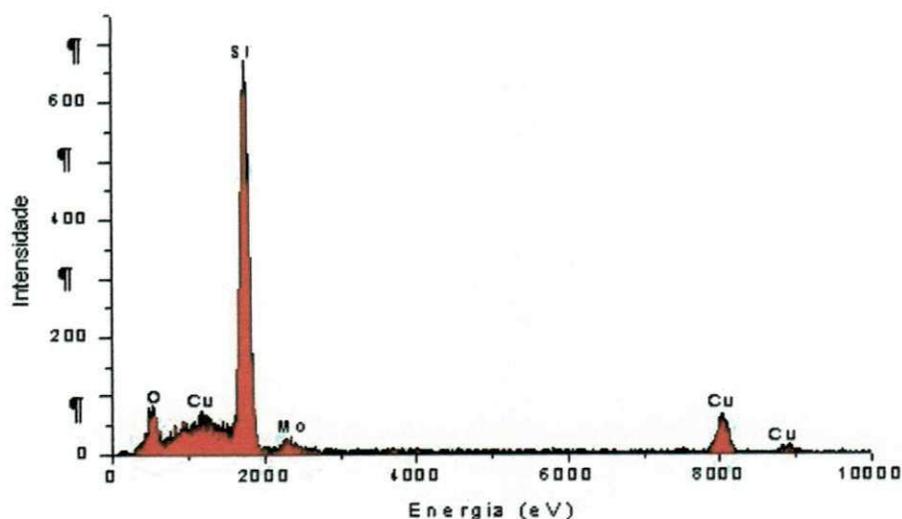


Figura 25: EDX da amostra com 5% MoMCM-41.

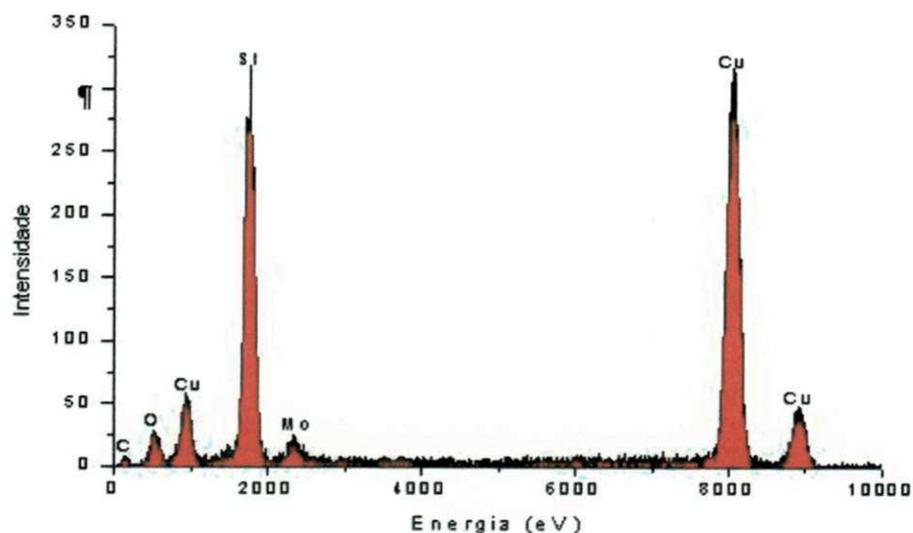


Figura 26: EDX da amostra com 10% MoMCM-41.

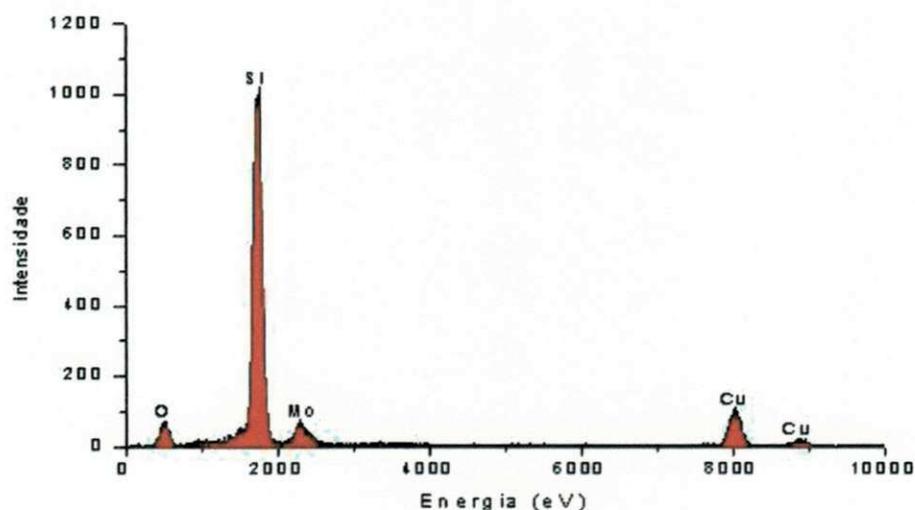


Figura 27: EDX da amostra com 15% MoMCM-41.

4.3 Obtenção do Biodiesel pela Rota Eólica e Fase Homogênea

O óleo de soja usado para a obtenção do biodiesel foi submetido às análises de Índice de Acidez e Teor de Umidade, pois são as variáveis principais para a produção do biodiesel. Na literatura óleos que apresentam valores superiores a 0,8 de acidez e 0,3 de umidade promovem a reação de saponificação, transformando os ácidos graxos livres em sabão e formando moléculas de água, afetando diretamente

o rendimento. Diversos autores relatam que a quantidade de ácidos graxos livres e o conteúdo em água são parâmetros mais importantes na produção de biodiesel (FAGUNDES, 2006).

De acordo com Freedman *et al.*, (1984) o índice de acidez deve ser menor que 1,0 e é ideal que a matéria prima seja anidra. Destaca-se que o não comprimento a essas condições não inviabiliza a produção de biodiesel, mas reduz drasticamente o rendimento do processo.

O rendimento do biodiesel obtido pela rota etílica fase homogênea foi de 98,0%, considerado ótimo, quando comparado com os resultados de ARACI *et al* (2003), onde obteve um rendimento de 86,71%. Na literatura relata que a utilização de hidróxidos como catalisadores originam sabões, devido a polaridade dos hidróxidos, onde os sabões dissolvem na fase do glicerol durante a fase de separação depois da reação. Além disso, os sabões dissolvidos aumentam a solubilidade de éster de metil dentro do glicerol, uma causa adicional de perda de rendimento.

Na Tabela 3 apresenta os dados comparativos para índice de acidez, teor de umidade, viscosidade cinemática e densidade entre o biodiesel obtido pela via etílica fase homogênea e suas especificações da ANP.

Tabela 3: Características físico-químicas do biodiesel de soja por via etílica.

Análises	Biodiesel Etílico	Resolução 042/ANP
Alcalinidade livre (meq/g)	0,12	NC
Alcalinidade Combinada (meq/g)	0,48	NC
Índice de acidez (mg de NaOH/g)	0,7	0,8
Umidade (%)	0,1	0,3

A Tabela 4 apresenta as análises realizadas no óleo de soja (Soya) e no biodiesel obtido pela rota etílica. As análises de glicerol foram obtidas por cromatografia gasosa.

Tabela 4: Análises do óleo de soja e o biodiesel etílico.

Amostras	Glicerol Total (%)	Densidade 20°C (g/cm ³)	Viscosidade 40°C (Cst)	Alcool (%)	Conversão (%)
Óleo de soja	4,89	0,9202	32,8097	0,00	1,37
Biodiesel Etilico	0,49	0,8809	4,8408	0,00	60,89

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 3, o glicerol total do biodiesel etílico foi 0,49%, valor superior ao das normas estabelecidas pela ANP (Tabela 2). A densidade e viscosidade do biodiesel obtido ficaram dentro das normas da ANP de acordo com a Tabela 2. O teor de álcool 0,00% (zero), surpreende, considerando que o valor normalmente é em torno de 0,5%. O valor nulo pode significar duas coisas: 1º) Todo o álcool foi consumido e isso não é muito bom, pois pode ter limitado a reação (normalmente usa-se concentração alta de álcool para não ser fator limitante); 2º) Todo o álcool não consumido (álcool em excesso) foi evaporado, não restando álcool residual. O teor de ésteres ou conversão em biodiesel foi de 60,89%, valor este abaixo do esperado. Quando comparado com os resultados de GUARIEIRO (2005), onde as conversões foram acima de 92,0%. Pode-se deduzir que a conversão foi prejudicada pela quantidade de álcool reduzindo a formação dos ésteres (biodiesel).

4.4 Obtenção do Biodiesel pela Rota Metilica e Fase Heterogênea

Foram analisadas a eficiência dos catalisadores, MCM – 41, 5% MoMCM – 41, 10% MoMCM – 41 e 15% MoMCM – 41 na conversão do óleo de soja em biodiesel. Os teores de óxidos metálicos foram escolhidos aleatoriamente, pois na literatura não existe relatos sobre o uso desses catalisadores na produção de biodiesel. Neste sentido, resolveu-se analisar se percentagens diferentes de óxido de molibdênio sobre o suporte da MCM-41 poderia influenciar a conversão.

A Tabela 5 apresenta os volumes de biodiesel e glicerina e o rendimento (%) de biodiesel obtido, utilizando os diversos catalisadores heterogêneos, antes de efetuar o processo de lavagem e purificação.

Tabela 5: Rendimento das amostras do biodiesel.

Amostras	Bio	Bio	Bio	Bio
	MCM-41	5%MoMCM-41	10%MoMCM-41	15%MoMCM-41
Biodiesel (mL)	50,00	49,00	48,00	48,00
Glicerina (mL)	2,00	3,00	4,00	4,00
Rendimento(%)	96,15	94,23	92,30	92,30

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 5 pode-se observar que o maior rendimento de biodiesel foi obtido ao utilizar o catalisador de MCM – 41, mas observamos também que o catalisador impregnado com 5% do Molibdênio (5% MoMCM – 41), favoreceu também o rendimento do biodiesel. Para os catalisadores com 10 e 15% MoMCM – 41 o rendimento foram iguais porém um pouco mais baixo.

Resultado equivalente foi obtido por RODRIGUES *et al.*, (2006b), onde perceberam que os catalisadores homogêneos se mostraram com rendimentos superiores que os heterogêneos quando testados nas mesmas condições. A eficiência dos catalisadores de MCM – 41, 5% MoMCM – 41, 10% MoMCM – 41 e 15% MoMCM – 41 na produção de biodiesel foram superiores ao determinado por MONTEIRO *et al.*, (2001) para o oxido de nióbio, cuja valor foi de 82%.

A Tabela 6 apresenta os valores de viscosidade e densidade do biodiesel obtido na fase heterogênea usando os diversos tipos de catalisadores de MoMCM-41.

Tabela 6: Análises de viscosidade e densidade das diferentes amostras de biodiesel

Análises	Bio	Bio	Bio	Bio
	MCM-41	5%MoMCM-41	10%MoMCM-41	15%MoMCM-41
Viscosidade 40°C (Cst)	33,1190	5,0467	8,4570	8,1875
Densidade 20°C (g/cm ³)	0,9203	0,8787	0,8929	0,8870

De acordo com a Tabela 6, observa-se que a viscosidade do biodiesel utilizando o catalisador MCM – 41, apresentou resultado superior a viscosidade do biodiesel obtido na fase homogênea e ao próprio óleo de soja (Tabela 3). A viscosidade do Bio 5%MoMCM-41, ficou dentro das especificações da ANP (Tabela 2), possibilitando sua utilização em motores de ignição sem causar problemas como entupimentos. Com o biodiesel produzido com os catalisadores 10%MoMCM-41 e 15%MoMCM-41, obtivemos valores acima das especificações da ANP, mas destaca-se que para ser utilizado como combustível, será necessário misturar com

outros biodiesel com viscosidade inferior, possibilitando sua utilização em motores de ignição. Em relação à densidade do biodiesel usando os catalisadores 5%MoMCM-41, 10%MoMCM-41 e 15%MoMCM-41 observa-se que ficaram dentro das especificações da ANP (Tabela 2). O biodiesel obtido utilizando a MCM-41 apresentou densidade acima das especificações da ANP.

A Tabela 7 apresenta as análises de Glicerol Enzimático no biodiesel etílico (rota homogênea) e as amostras do biodiesel utilizando diferentes catalisadores de MoMCM-41 (rota heterogênea).

Tabela 7: Análise do Glicerol Enzimático das amostras do biodiesel.

Amostras	Glicerol (ppm)	Glicerol Total (ppm)	Glicerol Total (%)
Bio Etilico	49,4	4941,3	0,49
Bio MCM-41	279,2	27922,1	2,79
Bio 5% MoMCM-41	479,2	47922,1	4,79
Bio 10% MoMCM-41	669,6	66960,6	6,70
Bio 15% MoMCM-41	663,8	66383,7	6,64

De acordo com a Tabela 7, verifica-se que a rota homogênea foi mais eficaz, pois apresentou um menor teor do glicerol, ou seja, quanto menor o teor do glicerol maior será o teor dos ésteres (biodiesel). Na rota heterogênea o melhor resultado foi o biodiesel utilizando o MCM – 41 como catalisador, onde obteve o glicerol de 2,79%, embora este biodiesel tenha elevada viscosidade. O biodiesel obtido utilizando 10%MoMCM – 41 como catalisador, foi o que apresentou pior resultado em relação a eficiência.

A princípio pensou-se que os catalisadores estavam afetando a reação, então misturou separadamente 0,016g de cada catalisador em 10 μ L de biodiesel já produzido em um recipiente do tipo eppendarf, homogeneizou-se por 10 minutos. Repetiu-se a análise do Glicerol Enzimático para verificar se os catalisadores realmente estavam afetando a reação, a Tabela 8 apresenta os resultados desta análise.

Tabela 8: Análise do glicerol enzimático de amostras do biodiesel usando catalisador do tipo MCM-41

Amostras	Glicerol (ppm)	Glicerol Total (ppm)	Glicerol Total (%)
MCM-41	27,8	2777,9	0,28
5% MoMCM-41	30,2	3018,3	0,30
10%MoMCM-41	23,9	2393,3	0,24
15% MoMCM-41	21,0	2104,8	0,21

De acordo com a Tabela 8 observa-se que os catalisadores não afetaram o teor de Glicerol Enzimático, pois os resultados do glicerol total ficaram próximos das normas da ANP (máximo de 0,24%). Então um provável motivo para explicar esse aumento do glicerol total, seria que os catalisadores não conseguiram converter o óleo em biodiesel.

Diante destas análises, foi realizada a análise de cromatografia gasosa nas rotas homogênea e heterogênea com o intuito de verificar a melhor rota utilizada e o catalisador mais eficiente para produzir o biodiesel. Os resultados dessas análises estão representados na Tabela 9.

Tabela 9: Análise Cromatográfica do biodiesel.

Amostras	Mono (%)	Di (%)	Tri (%)	Glicerol Livre (%)	Glicerol Total (%)	Álcool (%)	Conversão (%)
Bio Etilico	0,85	0,49	0,80	0,053	0,42	0,00	60,89
Bio MCM-41	0,39	9,15	74,19	0,060	9,14	0,00	2,28
Bio 5%MoMCM-41	6,12	23,62	18,55	0,003	6,92	0,00	30,70

De acordo com a Tabela 9, é possível avaliar que o biodiesel obtido pela rota homogênea apresentou baixos teores de mono, di, tri e glicerol associado à alta conversão (teor de ésteres), indicando um produto de qualidade.

O biodiesel obtido na rota heterogênea apresenta teores de mono, di, tri e glicerol muito elevado associado portanto a uma baixa conversão. O catalisador que apresentou melhor desempenho foi o 5%MoMCM – 41 com uma conversão de 30,70%. Comparando com os resultados de RODRIGUES *et al.*, (2005), que utilizou a zeólita Beta SAR 40 (A) e SAR 150 (B) que obtiveram rendimentos de 58,0 e 52,0%, respectivamente e com os de CARVALHO *et al.*, (2005) que utilizaram as zeólitas H β , HMOR e HZSM-5 como catalisador e obtiveram uma conversão de 55,0%, 40,0%. e 40,0% respectivamente, pode-se notar que a conversão do óleo de soja

em biodiesel usando os catalisadores de MCM – 41 e MoMCM – 41 não foram tão efetivos, o qual pode está associado a acidez destes em detrimento aos matérias de MCM – 41 que não apresentam tais propriedades

5 CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

Com base nos resultados apresentados nesse estudo, chegou-se as seguintes conclusões:

- A fase da MCM-41 foi obtida após a síntese;
 - Os resultados das análises de Difração de Raios X comprovam a manutenção de fase da MCM-41, após a calcinação aumentou a intensidade dos picos, indicando uma maior ordenação da MCM-41;
 - Foi mantida a ordenação da MCM-41 após a calcinação e a mistura física com o Molibdênio (Mo) através da Microscopia Eletrônica de varredura;
 - Foi obtido o biodiesel através da reação de transesterificação a partir do óleo de soja e utilizando o álcool etílico com o catalisador NaOH (rota homogênea), com rendimento de 98% e especificações dentro das normas da Agência Nacional de Petróleo.
 - Foi obtido o biodiesel utilizando os catalisadores heterogêneos MCM-41, 5%MoMCM-41, 10%MoMCM-41 e 15%MoMCM-41 com rendimentos superiores do obtido pelo o óxido de nióbio.
 - Os catalisadores MCM-41, 5%MoMCM-41 apresentaram conversões na produção do biodiesel de 96% e 49% respectivamente.
 - A conversão de biodiesel pela rota heterogênea, considerando os catalisadores testados (MCM-41, 5%MoMCM-41, 10%MoMCM-41 e 15%MoMCM-41) foi inferior ao obtido pela rota homogênea considerando o NaOH como catalisador.
-

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Analisar a eficiência do catalisador a partir de outros óleos como algodão, mamona, dendê, entre outros;
- Produzir e testar o biodiesel obtido com misturas de óleos pela rota heterogênea;
- Investigar a eficiência de catalisadores com porcentagens menores que os 5%MoO em MCM-41 na conversão de biodiesel;
- Analisar a eficiência da AIMCM-41 com o objetivo de se avaliar a influencia da acidez desse material na conversão do óleo em biodiesel;
- Analisar a eficiência da reutilização dos catalisadores heterogêneos após a produção do biodiesel.

REFERÊNCIAS

ABREU, F.R., LIMA, D.G., HAMÚ, E.H., EINLOFT, S., RUBIM, J.C., SUAREZ, P.A.Z. **New Metal Catalysts for Soybean Oil Transesterification**, J. Am. Oil Chem. Soc., v. 80, n.6, p.601-604, 2003.

ABREU, F.R., LIMA, D.G., HAMÚ, E.H., WOLF, C., SUAREZ, P.A.Z. **Utilization of Metal Complexes as Catalysts in the Transesterification of Brazilian Vegetable Oils with Different Alcohols**, J. Mol. Catal. A Chem., v. 209, n.4, p.29-33, 2004.

ARACIL, J.; MERCEDES, M.; VICENTE, G. **Integrated Biodiesel Production: a Comparison of Different Homogeneous Catalysts Systems**. Bioresource Technology 92, 297–305, 2004.

ARANDA, D.A.G.; ANTUNES, O.A.C. **Catalytic Process to the Esterification of Fatty Acids Presentes in the Acid Grounds of the Palm Using Acid Solid Catalysts**, WO 2004096962, 2004.

ARANDA, D.A.G.; ANTUNES, O.A.C. **Processo Catalítico para Esterificação de Ácidos Graxos Presentes na Borra Ácida da Palma Utilizando Catalisadores Sólidos Ácidos**, PI 0301103-8, 2003.

ARANDA, D. A. G.; M. M. V. M. SOUZA; R. T. P. SANTOS; P. M. ARAÚJO; P. P. BRITTO; L. G. CARVALHO; R. G. GONÇALVES; L. CAMACHO. **Estudo de Catalisadores Homogêneos na Produção de Biodiesel a Partir da Esterificação de Ácidos Graxos**. Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, Anais do 13º Congresso Brasileiro de Catálise e 3º Congresso de Catalise do Mercosul – Foz do Iguaçu PR, setembro de 2005.

AZEVEDO, D. P. M.; LIMA, E. F. Apresentação. In: AZEVEDO, D. P. M.; LIMA, E. F. **O Agronegócios da Mamona no Brasil**. Brasília: EMBRAPA Informação Tecnológica, 350p., 2001.

BAK, Y. C.; CHOI, J. H.; KIM, D. W.; KANG, D. W. – *Kor. J. Chem. Eng.*, 13, 242, 1996.

BECK, J. S. "**Odered Mesoporous Molecular Sieves Synthesized by a Liquid-Crystal Template Mechanism**", *Nature*, 359, pp. 710-712, 1992.

BENVINDO DA LUZ, A. **Zeólitas: Propriedades e Usos Industriais**. Série Tecnologia Mineral, CETEM – Centro de Tecnologia Mineral. Rio de Janeiro – RJ, 1995.

CAMACHO, L., CARVALHO, L. G., BRITTO, P. P., SANTOS, R. T. P., ARANDA, D. A. G. **Efeito da Natureza e Concentração de Ácidos Homogêneos na esterificação de Ácidos Graxos**. Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, Anais do 3º Congresso Brasileiro de P & D em Petróleo e Gás. – Salvador – BA, 2 a 5 outubro.2005.

CARDOSO, D.; JORDÃO, M. H. E MACHADO, F. S. **2º Curso Ibero-Americano sobre Caracterização de Catalisadores e Adsorventes**. Ed. UFSCar, São Carlos, 1-563, 2001.

CARVALHO, L. G., BRITTO, P. P., CAMACHO, L., VILLARREYES, J. A. M., D'OCA, M. G. M., ARANDA, D. A. G. **Produção de Biodiesel Utilizando Ácido Graxo de Arroz e Ácido Graxo de Palma**. Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, Anais do XX – Simpósio Ibero-Americano de Catálise – SICAT, Gramado – RS, 17 a 22 de setembro de 2006a.

CARVALHO, L. G., BRITTO, P. P., MANTOVANELLI, R., CAMACHO, L., ANTUNES, O. A. S., ARANDA, D. A. G. **Esterificação de Ácidos Graxos de Palma Via Catálise Heterogênea**. Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, Anais do 13º Congresso Brasileiro de Catálise e 3º Congresso de Catalise do Mercosul – Foz do Iguaçu PR, setembro de 2005.

CARVALHO, L. G., JORDÃO, R. G., BRITTO, P. P., CAMACHO, L., ARANDA, D. A. G. **Produção de Ácidos Graxos Livres Via Catálise Enzimática**. Universidade

Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, Anais do XX – Simpósio Ibero-Americano de Catálise – SICAT, Gramado – RS, 17 a 22 de setembro de 2006b.

CASANAVE, D.; BOURNAY, L.; DELFORT, B.; HILLION, G.; CHODORGE, J.A. **“New heterogeneous process for biodiesel production: A way to improve the quality and the value of the crude glycerin produced by biodiesel plants”**. *Catalysis Today*, 106, 190–192, 2005.

CORMA, A.; **Inorganic Solid Acids And their use in hydrocarbon reactions**, *Chem. Rev.*, 95, 559-624, 1995.

CRABBE, E., NOLASCO-HIPOLITO, C., KOBAYASHI, G., SONOMOTO, K., ISHIZAKI, A. **Biodiesel production from crude palm oil and evaluation of butanol extraction and fuel properties**, *Process Biochem.*v.37, n.1, p.65-71. 2001.

CRUZ, I. O. D. ARANDA; O. ANTUNES; R. MONTEIRO; R. R. JOÃO; N. O. L. CAMACHO; R. T. P. SANTOS. **Esterificação Heterogênea para Produção de Biodiesel: Estudo Cinético**. Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, Anais 13º Congresso Brasileiro de Catálise e 3º Congresso de Catalise do Mercosul – Foz do Iguaçu PR, setembro de 2005.

DUNN, R. Q.; SHOCKLEY, M. W.; BAGBY, M. O. **Improving low temperture flow performance of biodiesel fuels and blends**. v. 5, p. 529, 1994.

ENCINAR, J.M.; GONZALEZ, J.F; RODRIGUEZ, J.J.; TEJEDOR, A. **“Biodiesel fuels from vegetable oils: transesterification of *Cynara cardunculus* L. oils with ethanol.”** *Energy and Fuel*, V. 16, p. 443–450, 2002.

FAGUNDES, F. P; BEZERRA J. P.; GARCIA, M. A.; MEDEIROS, A. C. R.; BORGES, M. R.; GARCIA, R. B; COSTA, M. **“Avaliação das Propriedades do Óleo de Mamona na Produção de Biocombustível.”** 3º Congresso Brasileiro de P & D em Petróleo e Gás. Salvador – BA, 2 a 5 de outubro de 2005.

FAGUNDES, F. P. **Influencia das Variações Reacionais na Obtenção do Biodiesel de mamona e seu Comportamento Reológico em Misturas Binárias com o Combustível Diesel.** Dissertação de Mestrado, Orientadora: Marta Costa, Natal – RN de agosto de 2006.

FERRARI, R. A.; OLIVEIRA, V. S.; SCABIO, A. **"Biodiesel de soja – Taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físico-química e consumo em gerador de energia."** Química Nova, V. 28, 2005.

FREEDMAN, B.; PRYDE, E. H.; MOUNTS, T. L. **Variable affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetable oils.** Journal of American Oil Chemical Society, v. 61, p. 1638-1643, 1984.

FUKUNDA, H., KONDO, A., NODA, H. **Biodiesel fuel production by transesterification of oils.** Journal of Bioscience and Bioengineering, vol. 92, n. 5, p. 405-416, 2001.

GOMES, E. L. e CARDOSO, D., Anais do 11º Congresso Brasileiro de Catalise e 1º Congresso de Catálise do Mercosul: **Estudo e Avaliação de Métodos de Síntese da Peneira Molecular MCM-41** Bento Gonçalves – RS, 11 a 14 de setembro de 2001.

GONÇALVES, R. G., CARVALHO, L. G., BRITTO, P. P., ARAÚJO, P. M., SANTOS, R. T. P., SOUZA, M. M. V. M., CAMACHO, L., ARANDA, D. A. G. **Estudos de Catalisadores Homogêneos na Produção de Biodiesel a partir da Esterificação de ácidos Graxos.** Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, Anais do 13º Congresso Brasileiro de Catálise e 3º Congresso de Catalise do Mercosul – Foz do Iguaçu PR, setembro de 2005.

GOODWIN JR, J. G.; LÓPEZ, D. E.; BRUCE, D. A.; LOTERO, E. - **Transesterification of Triacetin with Methanol on Solid Acid and Base Catalysts.** Applied Catalysis A: General 295, 97–105, 2005.

GUARIEIRO, L. L. N.; RIBEIRO, N. M.; PINTO, A. C. **Desenvolvimento de Metodologia para Quantificação das Misturas Biodiesel/Diesel por Infravermelho.** 3º Congresso Brasileiro de P & D em Petróleo e Gás. Salvador – BA, 2 a 5 de outubro de 2005.

HOSAMANI, K. M.; GANJIHAL, S. S.; CHAVADI, D. V. **Altermanthera Triandra Seed Oil: A Moderate Source of Ricinoleic Acid and its Possible Industrial Utilisation.** *Industrial Crops and products*, v. 19, p. 133-136, 2004.

KARAOSMANOGLU F., BEKER U. G. **“Used oil as a Fuel Oil Alternative.”** *Energy Sources: Journal of Extraction, Conversion and the Environment*, 1996.

KIM, H. J.; KANG, B. S.; KIM, M. J.; PARK, Y. M.; KIM, D. K.; LEE, J. S.; LEE, K. Y., **Transesterification of Vegetable Oil to Biodiesel Using Heterogeneous Base Catalyst.** Elsevier, 30 de julho de 2004.

KNOTHE, G. **“Rapid Monitoring of Transesterification and Assessing Biodiesel Fuel Quality by Near-infrared Spectroscopy Using a Fiber-Optic Probe.”** 89th AOCS Annual Meeting & Expo, 1998.

KOUTROBRAS, S. D.; PAPA KOSTA, D. K.; DOITSINIS, A. **“Adaptation and Yielding Ability of Castor Plant (*Ricinus communis* L.) Genotypes in a Mediterranean Climate.”** *European Journal of Agronomy*, V. 11, p. 227-237, 1999.

KRESGE, C. T.; LEONOWICZ, M. E.; ROTH, W. J.; VARTULI, J. C.; BECK, J. S. **Ordered Mesoporous Molecular Sieves Synthesis by a Liquid-Crystal Template Mechanism.** *Nature*, 359, 710-712, 1992.

KUSDIANA D., SAKA S. **“Kinetics of Transesterification in Rapeseed Oil to Biodiesel Fuels as Treated in Supercritical Methanol.”** *Fuel*, 80, 2001.

KUSEC, K. T. **Otimização da Transesterificação Etilica do Óleo de Soja em meio Alcalino.** Dissertação de Mestrado, UFPR, 2004.

LEE, J. S.; KIM, H. J.; KANG, B. S.; KIM, M. J.; PARK, Y. M.; KIM, D. K.; LEE, K. Y. **"Transesterification of Vegetable Oil to Biodiesel Using Heterogeneous Base Catalyst"**. *Catalysis Today*, 93–95, 315–320, 2004.

LIMA, J. R.; GONÇALVES, L. A. C. **Anais do Simpósio sobre Qualidade Tecnológica e Nutricional de Óleos e Processos de Frituras**; Sociedade Brasileira de Óleos e Gorduras; São Paulo, SP, 1997; p. 144

LIMA, P. C. R. **O Biodiesel e a Inclusão Social**, Consultoria Legislativa, Brasília – DF de março de 2004, 33p.

MA, F.; HANNA, M. A. **Biodiesel Production: A Review**. *Bioresource Technology*. v. 70, p. 1-15, 1999.

MACEDO, A. G., MACEDO, J. A. **Produção de Biodiesel por Transesterificação de Óleos Vegetais**. *Revista Biotecnologia Ciência e Desenvolvimento*, Brasília – DF, n.: 32, jan/jun. 2004.

MADRAS, G.; KOLLURU, C.; KUMAR, R. **Synthesis of Biodiesel in Supercritical Fluids**, *Fuel* 83, 2029–2033, 2004.

MAGNONI D. **A Importancia Socioeconômica da Soja**. *Revista Qualidade em Alimentação e Nutrição*, nº 9, 2001.

MAY, C. Y.; LIANG, Y. C.; FOON, C. S.; NGAN, M. A.; HOCK, C. C.; BASIRON, Y. – **The Effect of Natural and Synthetic Antioxidants on the Oxidative Stability of Palm Diesel**, *fuel* 85, 867–870, 2006.

MARCHETTI, J. M.; MIGUEL, V. U.; ERRAZU, A. F. - **Possible Methods for Biodiesel Producytion**, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, aticle in press.

MEIRELLES F. S. **"Biodiesel."**, apostila, 2003.

MENERGHETTI, S. M.; MENERGHETTI, M. R.; CARVALHO, S. H. V.; SOLLET, J. I.; LIMA, G. E. S.; SILVA, E. C.; MENDONÇA, D. R.; COSTA, A. M.; MACEDO, C. C. M. **"Obtenção do Biodiesel a partir do Óleo de Mamona: Estudo Comparativo, entre Diferentes Catalisadores, na Reação de Transesterificação Empregando – se Matanol e Etanol."** Universidade Federal de Alagoas – UFAL, Anais do I Congresso Brasileiro de Mamona – Campina Grande – PB, 23 a 26 de setembro de 2004.

MESSINA M, MESSINA V, SERCHELL K. **The Simple Soybean and Your Health.** Garden City Park (NY): Avery Publishing Group, 1994.

MONTEIRO, R. S.; SANTOS, R. T. P.; MONTEIRO, N. Jr.; DONATO, A.G.A. **Biodiesel Metílico e Etilico de Palma sobre Acido Nióbico.** 3º Congresso Brasileiro de P & D em Petróleo e Gás. Salvador – BA, 2 a 5 de outubro de 2005.

MORENO, R.; CÓRDOBA, G. **"Oil-Related Deflocculants for Tape Casting Slips."** Journal of the European Ceramic Society, V. 17, p. 351-357, 1997.

MOSHKIN, V. A., **"Technology and Production of Castor"**. In: MOSHKIN, V. A. (Ed.). Caator. New Delut. Amerind, 1986. chapter 6.

National Biodiesel Board; **"Anais do Congresso Internacional de Biocombustíveis Líquidos; Instituto de Tecnologia do Paraná"**; Secretaria de Estado da Ciência, Tecnologia e Ensino Superior; Curitiba, PR, Brasil; 19 a 22 de julho, p 42, 1998.

NEVES, J. E. - **Redução do Teor de Enxofre de Gasolinas através do Processo de Adsorção Utilizando Peneiras Mesoporosas MCM-41.** Dissertação de Mestrado. UFCG, 2003.

OGUNNY, D. S. **Castor Oil: A Vital Industrial Raw Material.** Bioresource Technology, v. 97, p. 1086-1091, 2005.

OLIVEIRA, L. B. , A. L Costa. **“Biodiesel, uma Experiência de Desenvolvimento Sustentável.”** IVIG/COPPE/UFRJ – 2001.

PARENTE, E. J. S. **“Biodiesel Uma Aventura Tecnológica num País Engraçado.”**, Livro, 2003.

RAMOS, L. P.; **Anais do Congresso Brasileiro de Soja; Empresa Nacional de Pesquisa Agropecuária; Lodrina, PR, Brasil; 17 a 20 de maio, p 233, 1999.**

RESOLUÇÃO 042/ANP. Site: <http://www.anp.gov.br>; 13/01/07 16:30hs.

REZENDE, M. J. C., R. C. M. FARIA, C. H. OLIVEIRA, A. C. PINTO. **Avaliação de Catalisador a Base de Argila na Produção de Biodiesel.** Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ. 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, Salvador – BA, 2 à 5 de outubro de 2005.

RODRIGUES, B. W., CONSTANTINO, A. M., CARVALHO, L. G., BRITTO, P. P., ZOTIN, F. M. Z., ARANDA, D. A. G. **Esterificação de Ácido Graxo de Palma Utilizando Catalisadores Heterogêneo.** Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, Anais do 13º Congresso Brasileiro de Catálise e 3º Congresso de Catalise do Mercosul – Foz do Iguaçu PR, setembro de 2005.

RODRIGUES, B. W., **Estudo da Atividade Catalítica de Sistemas Homogêneos e Heterogêneos na Produção de Biodiesel a partir de Ácidos Graxos de Palma.** Dissertação de Mestrado, Orientador: Donato Alexandre Gomes Aranda, Rio de Janeiro – RJ de Outubro de 2006a.

RODRIGUES, B. W., MONTANI, S., ZOTIN, F. M. Z., ARANDA, D. A. G. **Comparação entre Catalisadores Homogêneo e Heterogêneo na Esterificação de Ácido Graxo de Palma: A Questão da Heterogeneidade da Carga.** Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, Anais do XX – Simpósio Ibero-Americano de Catálise – SICAT, Gramado – RS, 17 a 22 de setembro de 2006b.

ROSA, L. P. **"Análise Prospectiva de Introdução de Tecnologias Alternativas de Energia no Brasil."** Óleos Vegetais – Workshop COPPE (Relatório Preliminar) 2002

ROSA, R. R. R.; FERREIRA, D. A. C.; NASCIMENTO, J. R.; COIMBRA, M. AQ.; WOLF, C. R.; MENEGHETTI, M. R.; ABREU, F. R.; MENEGHETTI, S. M. P. **"Obtenção de Biodiesel Utilizando Complexo a Base de Estanho (IV)."** Universidade Federal de Alagoas – UFAL, Anais do 3º Congresso Brasileiro de P & D em Petróleo e Gás. – Salvador – BA, 2 a 5 outubro.2005.

SANTANA, E. **"O Biodiesel e a Inclusão Social no Semi-Árido, na Área de Atuação do DNOCS."** Câmara dos Deputados – O Biodiesel e a Inclusão Social, 2003, 17p.

SANTO, R. T. **Reação de Esterificação para Produção de Biodiesel e Estimação de Parâmetros Cinéticos.** Projeto final em Engenharia Química – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, 2005.

SANTOS N. A. **Porpriedades Fisicos-Quimicas de Biodiesel de Mamona.** I Congresso Mamona, Campina Grande, 2004

SANTOS, T. P., **Planejamento Experimental Aplicado a Reação de Catálise Homogênea Básica para Produção de Biodiesel.** Dissertação de Mestrado, Orientador: Donato Alexandre Gomes Aranda, Rio de Janeiro – RJ de Fevereiro de 2007.

SCHMIDT, R.; HANSEN, E. W.; STÖCKER, M.; AKPORLAYE, D.; ELLESTAD, O. H. **Pore Size Determnation of MCM-41 Mesoporous Materials by Means of ¹H NMR Spectroscopy, N₂ Adsorption, and HREM.** A Preliminary Study. J. Am. Chem. Soc., 117, 4019-4056, 1995.

SOUSA, F. J. M., **Estudo de Viabilidade Técnica-Econômica do uso do Biodiesel como Substituto do Óleo Diesel de Origem Mineral.** Monografia de Graduação, Orientador: Donato Alexandre Gomes Aranda, Rio de Janeiro – RJ de Junho de

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, 213–223, 2004.

TAPANES, N. O., **Produção de Biodiesel a partir da Transesterificação de Óleo de Pinhão Manso (*Jatropha curcas* Lin)**. Estudo teórico e experimental, Exame de Qualificação ao Doutorado, Orientador: Donato Alexandre Gomes Aranda Escola de Química – UFRJ, Rio de Janeiro de Março de 2006.

TEEDE H.J, DALAIS F.S, KOTSOPOULOS D et al. **Dietary Soy has both Beneficial and Potentially Adverse Cardiovascular Effects: A Placebo-Controlled Study in Men and Postmenopausal Women**. *J Clin Endocrinol Metabolism*, 86, n7, p 3053-3060, 2001.

TRINDADE E.A. **Proteínas de Soja como Fonte de Nutracêuticos**. *Revista Racine* Maio/junho 2001;62:26-32

VACCARRI, A.; CATANI, R.; MANDREOLI, M.; ROSSINI, S. - **Mesoporous Catalysts for the Synthesis of Clean Diesel Fuels by Oligomerisation of Olefins**, *Catalysis Today* 75, 125–131, 2002.

WATTS, K. C.; TAKE, R. E.; ALLEN, C. A. W.; WILKIE, K. I. - **The Densities of three Biodiesel Fuels at Temperatures up to 300 °C**, *Fuel* 85, 1004–1009, 2006.

YING, J. Y., BENZINGE, J. B., NAVROTSKY, A. – **“Structural Evolution of Alkoxide Silica-Gels to Glass – Effect of Catalyst pH”**, *Journal of the American Ceramic Society*, 76, 10, pp. 2571, 1993.

ZHAO, X. S.; WANG, Q. X.; XU, L. Y.; LI, X. S. **Direct Synthesis of Mesoporous Molecular Sieve MCM-41**. Unpublished results, 1994.