

**Universidade de Brasília – UnB
Instituto de Química – IQ
Curso de Bacharelado em Química Tecnológica**

**Síntese, Caracterização e Avaliação Tecnológica
do Catalisador *tris*(dodecilsulfato)alumínio(III)
Para Produção de Biodiesel**

**Autora : Clécia Aguiar Rocha
Orientador: Prof. Dr. Julio Lemos de Macedo**

**Brasília, DF
2018**



Clécia Aguiar Rocha

**Síntese, Caracterização e Avaliação Tecnológica do Catalisador
tris(dodecilsulfato)alumínio(III) Para Produção de Biodiesel**

Trabalho de conclusão de curso submetido ao curso de graduação em Química Tecnológica da Universidade de Brasília como requisito parcial para obtenção do Título de Bacharel em Química Tecnológica.

Orientador: Dr. Julio Lemos de Macedo

**Brasília, DF
2018**

Rocha, Clécia Aguiar.

Síntese, Caracterização e Avaliação Tecnológica do Catalisador *tris*(dodecilsulfato)alumínio(III) Para Produção de Biodiesel / Rocha, Clécia Aguiar. Brasília: UnB, 2018. 51 p. : il. ; 29,5 cm.

Monografia (Graduação) – Universidade de Brasília, Instituto de Química, Brasília, 2018. Orientação: Dr. Julio Lemos de Macedo.

1. Catálise. 2. Biodiesel. 3. Avaliação Tecnológica. 4. *tris*-dodecilsulfatoalumínio(III).
I. de Macedo, Julio Lemos.

CDU Classificação

Clécia Aguiar Rocha

Monografia submetida como requisito parcial para obtenção do Título de Bacharel em Química Tecnológica do Instituto de Química da Universidade de Brasília, em 09/07/2018 apresentada e aprovada pela banca examinadora abaixo:

Prof. Dr. Julio Lemos de Macedo, IQ/UnB
Presidente

Prof. Dr. José Joaquin Linares León, IQ/UnB
Membro Titular

Prof^a. Dr^a. Andréia Alves Costa, FGA/UnB
Membro Titular

Brasília, DF
2018

“Eu estou entre aqueles que acreditam que a ciência tem grande beleza. Um cientista em seu laboratório não é apenas um técnico: é também uma criança colocada frente a um fenômeno natural que a impressiona tanto quanto um conto de fadas”.

Marie Curie

AGRADECIMENTOS

Agradeço, em primeiro lugar, a Santíssima Trindade pelo dom da vida e sem Ele nada teria conseguido. A Santíssima Virgem Maria, Mãe de Deus, que me cobriu com seu manto sagrado em todos os momentos, sejam tristes ou alegres. Foram eles que me proporcionaram toda a fortaleza, a sabedoria, o temor a Deus, a ciência, o conselho, a piedade e o entendimento, até chegar aqui.

A minha família: minha mãe/melhor amiga Carmelina Aguiar, meu pai Francisco Ronaldo e a minha avó Maria Tiburcio. Eles proporcionaram todo leito de amor, dedicação, conselho, apoio e paciência, contribuindo diretamente para que eu pudesse seguir o melhor caminho, como o propósito de realização dos meus sonhos. Sem vocês não teria chegado aqui.

Agradeço ao Professor Julio Lemos, pela oportunidade de ser sua aluna de iniciação científica, por ter me orientado durante esses dois anos, por toda atenção, incentivo e disponibilidade, que contribuíram ainda mais para o meu crescimento profissional. Também, ao Grupo de Novos Materiais, em especial Isabela L., Lorena F., Carlos M. e Diogo O.

Sou muito grata aos meus amigos da UnB: Bruno B., Anna C., Jessica F., Daniele A. e Ana C., pelo companheirismo durante todos estes anos de vida acadêmica.

Aos meus amigos que contribuíram para o que eu sou hoje desde muito tempo: Julia V., Matheus R., Maria E., Karen C., Juliana C., pelas palavras de incentivos, pelo abraço amigo, brincadeiras, sorrisos e choros.

Agradeço também a minha instituição, Universidade Federal de Brasília, e todos que a compõe, por ter me dado à chance e todas as ferramentas que permitiram chegar hoje ao final desse ciclo de maneira satisfatória.

RESUMO

O biodiesel é um biocombustível renovável produzido a partir de óleos vegetais ou gordura animal e um álcool. Ele apresenta características físico-químicas similares com o diesel derivado de petróleo, mas tem como vantagem ser ambientalmente amigável. A rota atual utilizada pelo setor industrial para produzir biodiesel está baseada na reação de transesterificação de triacilglicerídeos com metanol e catálise homogênea básica. Além disso, a rota de transesterificação apresenta o problema da geração de glicerol (co-produto) que, sem o tratamento adequado, é despejado em locais inapropriados ou estocado sem um destino específico. A indústria almeja rotas sustentáveis que se enquadram na legislação ambiental, além de trazer lucro. Diante desse cenário, neste trabalho propõe-se a utilização do catalisador heterogêneo *tris*(dodecilsulfato)alumínio(III), $[Al(DS)_3]$, que pertence à classe dos ácidos de Lewis/surfactantes combinados (LASCs) nas reações de produção de biodiesel. A aplicação do catalisador nas reações de transesterificação de óleo de soja e esterificação de ácido oleico com etanol apresentou conversões de 11,9% e 87,3%, respectivamente. Com base neste resultado, aplicou-se a reação de esterificação de ácidos graxos com etanol na implantação de uma usina piloto de baixo custo para produção de biodiesel utilizando o catalisador preparado. Em adição, foram avaliados os aspectos econômicos relacionados aos insumos.

Palavras-chave: catálise, biodiesel, avaliação tecnológica e *tris*(dodecilsulfato)alumínio(III).

ABSTRACT

Biodiesel is a renewable biofuel produced from vegetable oils or animal fats and alcohol. Its physico-chemical properties are similar to petrofuel, but biodiesel is environmentally friendly. The commercial pathway used by the industry sector to produce biodiesel is based on the transesterification reaction of triacylglycerides with methanol and homogeneous basic catalysis. In addition, the transesterification pathway shows a problem related to the production of glycerol (byproduct) that, without proper treatment, is dumped on inappropriate places or stocked without a specific purpose. The industry aims sustainable pathways that meet environmental legislations, but that are also profitable. In this scenario, this work proposes the use of the heterogeneous catalyst *tris*(dodecylsulfate)aluminium(III), [Al(DS)₃], that belongs to the Lewis acid/surfactant combined catalyst (LASC) class, in reactions to produce biodiesel. The catalyst application in the transesterification of soybean oil and in the esterification of oleic acid with ethanol showed conversions of 11.9 and 87.3%, respectively. With this result in mind, the esterification reaction of free fat acids with ethanol was implemented in a low budget pilot scale reactor for the production of biodiesel using the synthesized catalyst. In addition, the economic aspects related to reagents were also evaluated.

Keywords: catalysis, biodiesel, technological evaluation and *tris*(dodecylsulfate)aluminum(III).

LISTA DE ABREVIATURAS

AGLs	Ácidos graxos livres
ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
CAP	<i>Common Agricultural Policy</i>
CDR	Coluna de Destilação Reativa
CNPE	Conselho Nacional de Política Energética
DRX	Difração de Raios X
DTG	Termogravimetria Derivada
INSS	Instituto Nacional do Seguro Social
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
LASCs	Catalisadores Ácidos de Lewis/Surfactantes Combinados
OPEP	Organização dos Países Exportadores de Petróleo
PNPB	Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel
Proálcool	Programa Nacional do Alcool
Pro-óleo	Plano de Produção de Óleos Vegetais para Fins Energéticos
SDS	Dodecilsulfato de sódio
SNC	Sistema Nervoso Central
TAGs	Triacilgliceróis ou triglicerídeos
TG	Termogravimetria

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Produção mundial de biocombustíveis (a) e de biodiesel (b)	4
Figura 2 - Estado da arte do biodiesel no mundo	5
Figura 3 - Principais pontos de venda nos EUA	6
Figura 4 - Produção mensal de biodiesel no Brasil de 2005 a 2017.....	7
Figura 5 - Principais culturas oleaginosas no Brasil	8
Figura 6 - Reação de transesterificação para produção de biodiesel.	12
Figura 7 - Reação de esterificação para produção de biodiesel	13
Figura 8 - Esquema básico de uma CDR em processo de esterificação	13
Figura 9 - Fluxograma do processo de produção do biodiesel	18
Figura 10 - Mecanismo de catalisadores básicos na reação de transesterificação .	20
Figura 11 - Mecanismo de catalisadores ácidos na reação de esterificação.	21
Figura 12 - Estrutura de um LASC no estado sólido e em solução: (a) orgânica e (b) aquosa.....	23
Figura 13 - Procedimento utilizado na síntese dos catalisadores.....	25
Figura 14 - Sistema de reação contendo: (a) condensador, responsável pelo arrefecimento do sistema; (b) balão de fundo redondo contendo os reagentes; e (c) manta de aquecimento e agitação.....	27
Figura 15 - Separação do biodiesel: (a) biodiesel, fase superior; e (b) glicerol ou água, fase inferior	27
Figura 16. Padrão de DRX do $[Al(DS)_3]$	30
Figura 17. Curvas TG/DTG da amostra $[Al(DS)_3]$	30
Figura 18 - Fluxograma do processo da planta piloto de biodiesel por batelada.	32

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - <i>Matérias-primas mais utilizadas para produção de biodiesel por país ou região.....</i>	9
Tabela 2 - <i>Principais ácidos graxos de origem vegetal ou animal.....</i>	9
Tabela 3 - <i>Principais vantagens do biodiesel.</i>	14
Tabela 4 - <i>Principais desvantagens do biodiesel.</i>	15
Tabela 5 - <i>Propriedades físico-químicas do glicerol a 20°C.....</i>	16
Tabela 6 - <i>Análise elementar por CHN e TG/DTG da amostra [Al(DS)₃].</i>	29
Tabela 7 - <i>Conversão (C) em biodiesel do material [Al(DS)₃] e de outros catalisadores nas reações de transesterificação e esterificação</i>	31
Tabela 8 - <i>Reagentes e produtos em uma batelada</i>	34
Tabela 9 - <i>Custos dos insumos na produção de biodiesel para o processo tradicional e o processo apresentado.</i>	35

SUMÁRIO

CAPA.....	I
FOLHA DE ROSTO.....	II
FOLHA DE APROVAÇÃO.....	IV
LISTA DE ABREVIATURAS.....	IX
LISTA DE FIGURAS.....	X
LISTA DE TABELAS.....	XI
1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	2
1.1.1. <i>Produção Mundial de Biodiesel</i>	4
1.1.2. <i>Produção de Biodiesel no Brasil</i>	6
1.2. PRODUÇÃO DO BIODIESEL.....	8
1.2.1. <i>Reagente Lipídico</i>	9
1.2.2. <i>Álcool</i>	10
1.2.3. <i>Transesterificação</i>	11
1.2.4. <i>Esterificação</i>	12
1.2.5. <i>Borra Ácida</i>	13
1.2.6. <i>Por que usar biodiesel?</i>	14
1.3. GLICEROL.....	16
1.4. CATÁLISE.....	18
1.4.1. <i>Catalisadores</i>	19
1.4.2. <i>Catalisadores Básicos</i>	20
1.4.3. <i>Catalisadores Ácidos</i>	21
1.4.4. <i>Catalisadores Homogêneos e Heterogêneos</i>	22
1.4.5. <i>Catalisadores Ácidos de Lewis/Surfactantes Combinados</i>	23
1.5. OBJETIVOS.....	24
EXPERIMENTAL.....	25
2.1. MATERIAIS.....	25
2.2. SÍNTESE DO CATALISADOR <i>TRIS(DODECILSULFATO)ALUMÍNIO(III)</i> OU $[AL(DS)_3]$	25
2.3. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO.....	26
2.3.1. <i>Difração de Raios X (DRX)</i>	26

2.3.2. <i>Análise Elementar de CHN</i>	26
2.3.3. <i>Análise Térmica (TG/DTG)</i>	26
2.4. REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO E ESTERIFICAÇÃO.....	26
2.4.1. <i>Testes Catalíticos</i>	26
2.4.2. <i>Purificação do Biodiesel</i>	27
2.4.3. <i>Análise do Biodiesel</i>	28
2. RESULTADOS & DISCUSSÃO.....	29
3.1. CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR [AL(DS) ₃].....	29
3.2. ATIVIDADE CATALÍTICA DO CATALISADOR [AL(DS) ₃]	31
3.3. AVALIAÇÃO TECNOLÓGICA DO [AL(DS) ₃] NA PRODUÇÃO DE BIODIESEL EM ESCALA PILOTO	32
3.3.1. <i>Planta Piloto de Usina de Biodiesel</i>	32
3.3.2. <i>Levantamento de Custos em Escala Piloto</i>	34
3. CONCLUSÕES & PERSPECTIVAS	37
4. BIBLIOGRAFIA.....	38

1. INTRODUÇÃO

O biodiesel se tornou importante no cenário mundial devido aos seus benefícios ambientais, biodegradabilidade, como também a fatores econômicos relacionados à sua potencialidade como combustível alternativo ao diesel derivado de petróleo. Error! Reference source not found.,Error! Reference source not found.

A metodologia mais utilizada no Brasil para a produção de biodiesel é a transesterificação de óleo vegetal com metanol utilizando catalisadores alcalinos homogêneos. A utilização desses catalisadores requer que a matéria-prima de partida apresente baixas concentrações de ácidos graxos livres (AGLs) e água para inibir a produção do sabão. ³ Desse modo, os óleos vegetais utilizados na indústria brasileira são refinados e encarecem o valor de mercado do biodiesel. Uma alternativa seria a produção de biodiesel através da reação de esterificação de matérias-primas mais baratas e ricas em ácidos graxos livres com catalisadores homogêneos ácidos de Brønsted. ⁴No entanto, apesar de catalisarem efetivamente a reação de esterificação, os catalisadores ácidos de Brønsted são 4000 vezes mais lentos que os catalisadores básicos.⁵ Além das limitações apresentadas acima, ambos os catalisadores homogêneos, sejam ácidos ou básicos, produzem resíduos indesejados, são corrosivos, exigem etapa de neutralização, são menos seletivos e não podem ser reutilizados.

Catalisadores ácidos de Lewis/surfactantes combinados (LASCs) podem ser utilizados em diversas reações químicas e, além disso, não são corrosivos e são ambientalmente amigáveis. Esses catalisadores atuam como materiais bifuncionais, apresentando uma função ácida e uma função surfactante.⁶ O trabalho proposto envolve o estudo do material *tris*(dodecilsulfato)alumínio(III) ou $[Al\{CH_3(CH_2)_{11}SO_4\}_3]$ na produção de biodiesel através de três processos diferentes, a transesterificação, a esterificação e a interesterificação.

A organização deste trabalho envolve inicialmente uma revisão bibliográfica sobre os principais componentes envolvidos na produção do biodiesel, como as matérias-primas, os tipos de álcool, os catalisadores e o glicerol, subproduto da transesterificação. Em seguida, serão abordados os objetivos específicos do trabalho, a metodologia utilizada e os resultados

obtidos de síntese, caracterização e aplicação do catalisador proposto serão discutidos. Nesta última etapa pretende-se ainda realizar uma avaliação tecnológica da produção de biodiesel com o catalisador preparado. Por fim, serão expostas as conclusões e perspectivas do trabalho.

1.1. Fundamentação Teórica

O termo “biodiesel” traduz um interesse da sociedade moderna na busca por uma matriz energética combustível menos poluente para substituir, em parte ou totalmente, o diesel derivado do petróleo.⁷ No Brasil, a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) definiu biodiesel como um “biocombustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão ou, conforme regulamento, para outro tipo de geração de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustíveis de origem fóssil”¹. Já a definição pela *American Society for Testing and Materials* (ASTM) engloba uma descrição química do biodiesel: “um combustível composto de ésteres de cadeia longas de ácidos graxos derivados de óleos vegetais ou gordura animal de acordo com as normas da ASTM D 6751”.^{8,9}

A história do biodiesel começou junto com a história do século 20. Óleos vegetais e gorduras animais já eram utilizados como combustíveis para motores a diesel muito antes da crise energética dos anos 1970. O próprio Rudolf Diesel (1858-1913), inventor do motor que veio a receber seu nome, também teve interesse nesse tipo de combustível. Durante a Exposição Mundial de Paris em 1900, Diesel atestou o sucesso do uso de óleos vegetais como combustível: “a companhia Otto demonstrou o funcionamento de um motor diesel com óleo de amendoim. (...) O motor, que havia sido construído para consumir petróleo, operou com óleo vegetal sem qualquer modificação”.¹⁰ Posteriormente, Diesel relataria que seus motores também funcionaram com outros óleos orgânicos, como o óleo de mamona e gorduras animais. No entanto, os óleos vegetais deixavam depósitos de carbono no motor que exigiam manutenção muito mais frequente e acabavam tornando a vida do motor mais curta. Em 1937, com avanços na perspectiva do uso de biocombustíveis na Bélgica, foi patenteado o processo de transesterificação,

descoberto pelo belga George Chavanne da Universidade de Bruxelas. A reação logo ganhou aplicação prática e permitiu a obtenção do biodiesel moderno.¹¹

Durante a Segunda Guerra Mundial havia necessidade de substituição do petróleo, que escasseava com as restrições impostas pelo conflito, e óleos vegetais foram usados como combustíveis de emergência.¹¹ No Brasil, por exemplo, proibiu-se a exportação de óleo de algodão, pois poderia ser usado para substituir as importações de óleo diesel.¹² Com o final da Segunda Guerra, a produção e a distribuição do petróleo pelo mundo se normalizaram e as pesquisas para uso do biodiesel foram temporariamente abandonadas.¹¹

A crise do petróleo em 1973 elevou significativamente o preço do barril de petróleo. A nova política dos maiores produtores mundiais de petróleo, agora unidos na OPEP (Organização dos Países Exportadores de Petróleo), reduziu a produção e exportação, fazendo com que o valor médio do barril de petróleo saltasse de US\$ 3,88 para US\$ 12,55.¹³ Desse modo, motivos políticos e econômicos colocaram pesquisadores de diversos países novamente atrás de uma fonte alternativa ao combustível fóssil. Um exemplo disso no Brasil foi o Programa Nacional do Álcool (Proálcool), cujo principal objetivo foi substituir o uso veicular de gasolina por álcool combustível.¹⁴ Além do Proálcool, o governo brasileiro também criou o Plano de Produção de Óleos Vegetais para Fins Energéticos (Pro-óleo), que tinha como objetivo encontrar um possível sucessor para o óleo diesel a partir de óleos vegetais.¹⁵ Porém, diferente do bom desempenho obtido com o Proálcool, o Pro-óleo não atingiu resultados satisfatórios e acabou sendo abandonado sem ao menos ter chegado ao mercado consumidor.¹⁶

Em 2003, o Governo Federal Brasileiro voltou a apoiar a produção de biodiesel e diversos órgãos públicos federais começaram a incentivar estudos que tinham por objetivo analisar a viabilidade econômica, ambiental e social da produção e uso do biodiesel no Brasil.¹⁷ Em dezembro de 2004, o governo lançou o Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB). Em sua fase inicial, esse programa teve por objetivo inserir o biodiesel na matriz energética brasileira, com ênfase na inclusão social e desenvolvimento regional. Essa primeira fase teve como resultado principal a definição de um

arcabouço legal e regulatório, institucionalizando a base normativa para a produção de biodiesel no Brasil.¹⁸ Desde o lançamento do PNPB, a iniciativa privada tem mostrado interesse em investir na cadeia produtiva do biodiesel, seja em laboratórios, pesquisas, distribuição e até mesmo na produção de matérias primas. Tal entusiasmo e consequente investimento no setor podem ser justificados pela criação de um marco legal para o biodiesel, proporcionando segurança no que diz respeito ao ambiente regulatório.¹⁸

1.1.1. Produção Mundial de Biodiesel

A produção mundial de biocombustíveis aumentou 3,5% em 2017 (Figura 1a). Os EUA forneceram o maior incremento (950 mil toneladas de óleo equivalente, ou ktoe). Bem abaixo da média de 10 anos de 11,4%, mas a mais rápida em três anos. Por tipo de combustível, a produção global de etanol cresceu a uma taxa semelhante de 3,3% e contribuiu com mais de 60% para o crescimento total de biocombustíveis. A produção de biodiesel cresceu 4%, impulsionada principalmente pelo crescimento na Argentina, no Brasil e na Espanha (Figura 1b)

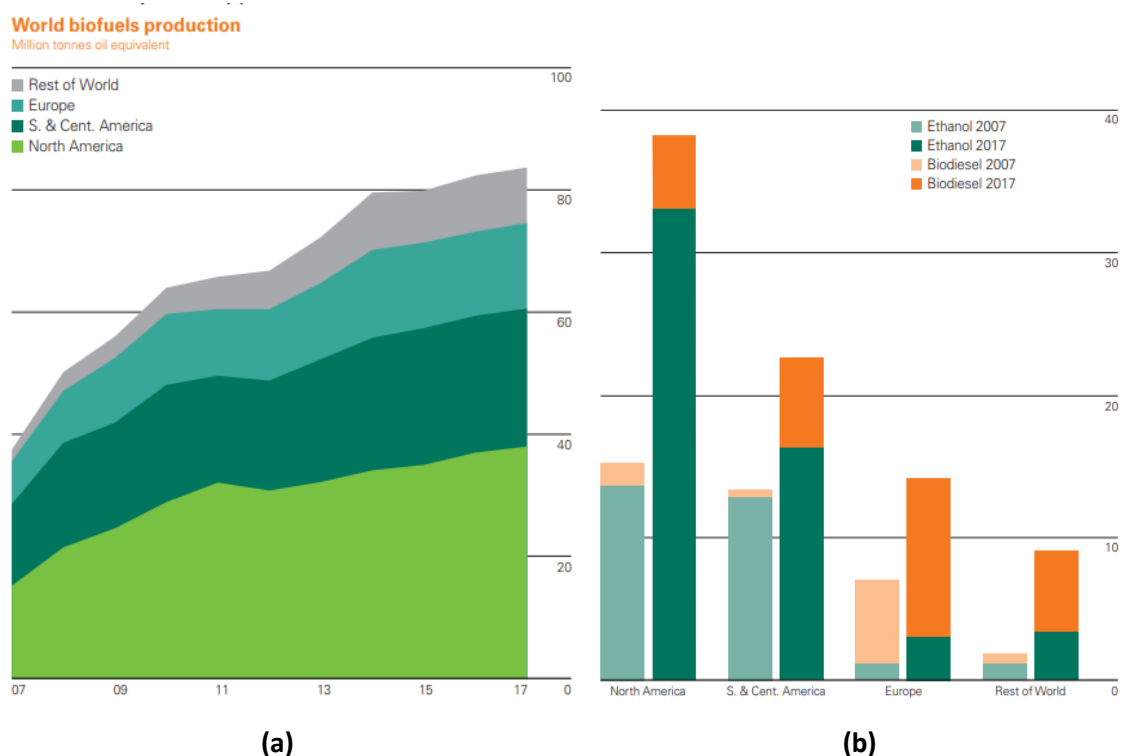


Figura 1 - Produção mundial de biocombustíveis (a) e de biodiesel (b). ^{Error!}
Reference source not found.

Foi na Europa e na Eurásia onde se observou o maior aumento de produção de biodiesel, seguido do continente americano (América do Norte e América do Sul e Central). A Figura 2 traz em destaque os locais no globo onde ocorre o desenvolvimento e produção de biodiesel.^{Error! Reference source not found.} A Europa é a líder mundial em produção de biodiesel e vem produzindo em escala industrial desde 1992. As principais culturas utilizadas na Europa para a produção de biodiesel são a colza e o girassol.^{20,21} A Europa obteve excelente produção de biodiesel no período de 2006 a 2008. Pode-se observar na Figura 2 que a comercialização na Alemanha chega a 5.200 toneladas/ano. De modo geral, a Europa chegou a produzir a quase 24 milhões de toneladas em 2012.²⁰

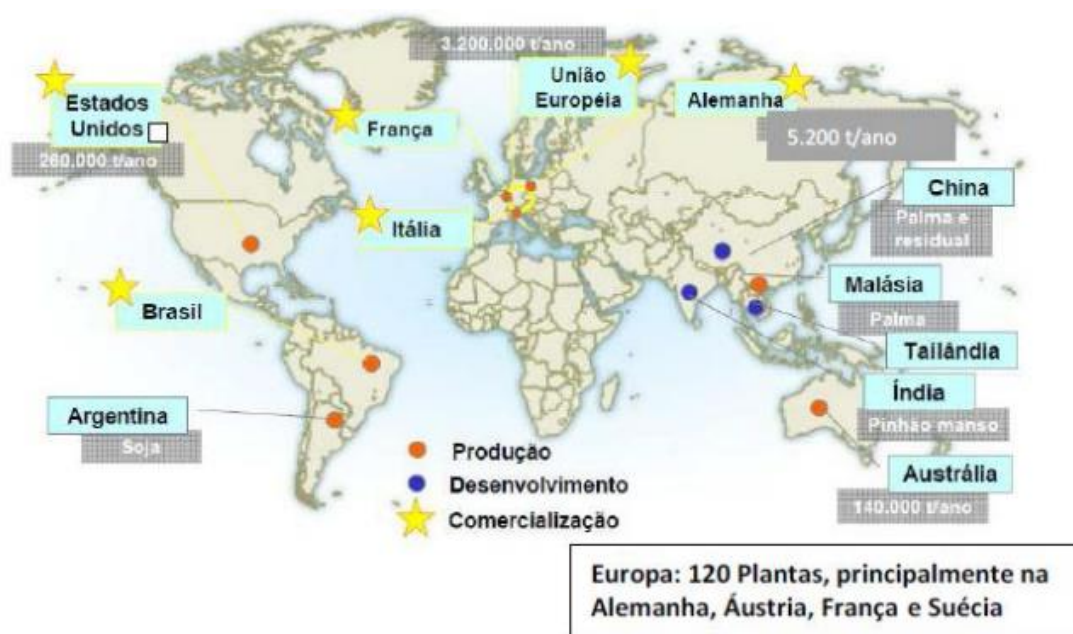


Figura 2 - Estado da arte do biodiesel no mundo. ²⁰

O programa americano de biodiesel é bem menor que o europeu e é baseado em pequenos produtores de soja, principal matéria prima, seguida pelos óleos de fritura. O crescimento na produção deste biocombustível nos Estados Unidos (EUA) começou a crescer exponencialmente a partir de 1999 perdurando até os dias atuais ²¹. Os padrões para o biodiesel são determinados e fixados pela norma ASTM D-6751, enquanto a política de produção e utilização do combustível é estabelecida pelo Conselho Nacional de Política Energética (CNPE). ²² A capacidade de produção estimada é de 210 a 280 milhões de litros/ano. A percentagem que tem sido mais utilizada para a mistura

no diesel de petróleo é a de 20% de biodiesel, chamada de B20.²² Dados obtidos no final em 2005 indicaram que nos EUA estavam em funcionamento 45 fábricas de biodiesel, sendo planejada a construção de mais 54 complexos semelhantes nos próximos anos. Essencialmente, os pontos de venda de biodiesel localizam-se no centro do país, com grande concentração nos estados de Minnesota e Missouri. Na Figura 3 está representada a localização geográfica desses pontos de venda.²²



Figura 3 - Principais pontos de venda nos EUA.¹¹

1.1.2. Produção de Biodiesel no Brasil

A produção de biodiesel no Brasil tem crescido de forma relevante de 2005 até agora. Na Figura 4 é mostrado esse crescimento, que apresenta a produção mensal nacional de biodiesel puro (B100). Em 2008, a mistura de biodiesel puro (B100) ao óleo diesel passou a ser obrigatória. Entre janeiro e junho de 2008, a mistura foi de 2%. Entre julho de 2008 e junho de 2009 foi de 3%. Entre julho e dezembro de 2009 foi de 4%. Entre julho e outubro de 2014 o teor de mistura de biodiesel ao óleo diesel foi de 6% e entre novembro de 2014 e fevereiro de 2017 foi de 7%. A partir de março de 2017 a mistura passou a ser de 8%.²³

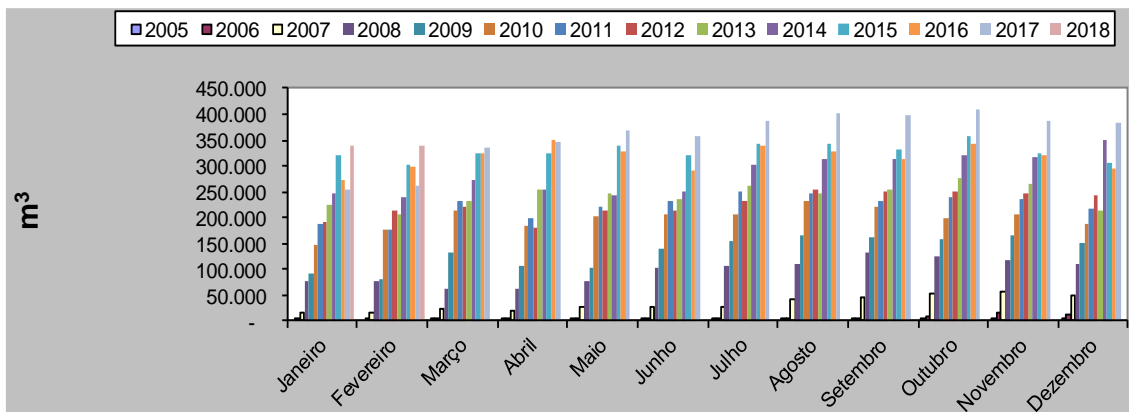


Figura 4 - Produção mensal de biodiesel no Brasil de 2005 a 2017. ²³

Como um sucessor do óleo diesel, o mercado potencial para o biodiesel é determinado pelo mercado derivado de petróleo. A demanda total de óleo diesel no Brasil em 2002 foi da ordem de 39,2 milhões de m³, dos quais 76% foram consumidos no setor de transporte, 16% no setor agropecuário e 5% para geração de energia elétrica nos sistemas isolados. Error! Reference source not found. A importação de diesel, em 2002, correspondeu a 16,3% do mercado e significou nos últimos anos um dispêndio anual da ordem de US\$ 1,2 bilhão, sem considerar o diesel produzido com petróleo importado, cerca de 8% do total de diesel consumido. Error! Reference source not found.

No setor de transporte, 97% da demanda ocorre no modal rodoviário, ou seja caminhões, ônibus e utilitários. Em termos regionais, o consumo de diesel ocorre principalmente na região Sudeste (44%), vindo a seguir o Sul (20%), Nordeste (15%), Centro-Oeste (12%) e Norte (9%). O diesel para consumo veicular no Brasil pode ser o diesel interior, com teor de enxofre de 0,35% ou o diesel metropolitano, com 0,20% de enxofre, que responde por cerca de 30% do mercado. Error! Reference source not found.

A geração de energia elétrica nos sistemas isolados da região amazônica consumiu 530 mil metros cúbicos de diesel para geração de 2.079 GWh, no Amazonas (30%), Rondônia (20%), Amapá (16%), Mato Grosso (11%), Pará (11%), Acre (6%), Roraima (3%), além de outros pequenos sistemas em outros estados. Estes números se referem à demanda do serviço público. Existem grandes consumidores privados de diesel para geração de energia elétrica, como as empresas de mineração localizadas na região Norte. Error! Reference source not found.

O Brasil tem em sua geografia grandes vantagens agrônomas, pois se situa em uma região tropical, com altas taxas de luminosidade e temperaturas anuais. Associada a disponibilidade hídrica e regularidade de chuvas, o país apresenta um grande potencial para produção de energia renovável.^{Error! Reference source not found.} No Brasil, há grande diversidade de opções para produção de biodiesel, tais como a palma e o babaçu no norte, a soja, o girassol e o amendoim nas regiões sul, sudeste e centro-oeste, e a mamona, que além de ser a melhor opção do semi-árido nordestino, apresenta-se também como alternativa às demais regiões do país, vide Figura 5.^{Error! Reference source not found.}



Figura 5 - Principais culturas oleaginosas no Brasil.^{Error! Reference source not found.}

1.2. Produção do Biodiesel

A matéria-prima contribui para a maior parte dos custos na produção comercial de biodiesel. Vários fatores irão determinar o seu potencial e

escolha, como disponibilidade, custo, propriedades de armazenamento e físico-químicas.

1.2.1. Reagente Lipídico

Qualquer lipídio de origem animal ou vegetal pode ser considerado como adequado para produção de biodiesel. Porém, em todo o mundo, os óleos vegetais refinados são as matérias-primas graxas mais comuns para produção do biodiesel. A escolha dos grãos varia de uma localização à outra de acordo com a disponibilidade, pois a matéria graxa mais abundante é a mais comumente utilizada.¹⁰

Tabela 1 - Matérias-primas mais utilizadas para produção de biodiesel por país ou região.⁵⁴

País	Matéria-Prima para Biodiesel
União Européia	Óleos de colza, girassol, canola, palma.
Argentina	Óleo de Soja.
Brasil	Óleos de soja, palma, mamona, algodão.
Colômbia	Óleo de palma.
Canadá	Gordura animal, gordura vegetal.
China	Óleo vegetal, pinhão-manso.
Estados Unidos	Óleo de soja, outros resíduos de oleaginosas.
Índia	Óleo de palma importado, pinhão-manso.

As gorduras animais e os óleos vegetais são compostos por triacilgliceróis ou triglicerídeos (TAGs) de ácidos graxos com cadeias de carbono entre C4 e C22.⁷ A Tabela 2 apresenta os AGLs mais comuns de fontes vegetais e animais.

Tabela 2 - Principais ácidos graxos de origem vegetal ou animal.

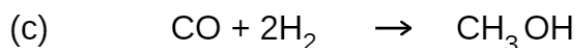
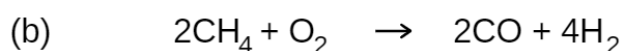
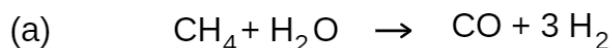
Ácido Graxo	Nome sistemático	Símbolo^a	Fórmula
Láurico	Dodecanoico	C12:0	$C_{12}H_{24}O_2$
Mirístico	Tetradecanoico	C14:0	$C_{14}H_{28}O_2$
Palmítico	Hexadecanoico	C16:0	$C_{16}H_{32}O_2$
Esteárico	Octadecanoico	C18:0	$C_{18}H_{36}O_2$
Oleico	Cis-9-octadecanoico	C18:1(n9)	$C_{18}H_{34}O_2$
Linoleico	Cis-9,cis-12-octadecadienoico	C18:2(n9,12)	$C_{18}H_{32}O_2$
Ricinoleico	12-hidróxi-cis-9-octadecenoico	C18:1(n9):OH(n12)	$C_{18}H_{34}O_3$

Behênico	Docosanoico	C22:0	$C_{22}H_{44}O_2$
----------	-------------	-------	-------------------

^aNúmero de átomos de carbono:duplas ligações, o número entre parênteses identifica a posição do átomo de carbono da dupla ligação.⁷

1.2.2. Álcool

O metanol é o álcool mais utilizado para produção de biodiesel por ser o mais barato e também o mais facilmente recuperado.¹⁰ O metanol é industrialmente obtido pela reforma a vapor do gás natural: (a) o metano é inicialmente degradado a altas pressões (10-20 atm) e temperatura (850 °C) até monóxido de carbono e hidrogênio molecular (gás de síntese); (b) alternativamente, o metano pode ser convertido a gás de síntese mediante a oxidação com oxigênio molecular; (c) por fim, o monóxido de carbono é hidrogenado a pressões mais altas (50-100 atm) e temperatura mais baixa (250 °C) até metanol, utilizando-se cobre e mistura de óxidos de zinco e alumínio como catalisadores.⁷

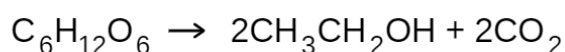


O principal dano do metanol é a sua alta toxicidade, que pode levar indivíduos expostos a ele a sofrer danos oftalmológicos e neurológicos. Inicialmente, as exposições agudas podem resultar em depressão do sistema nervoso central (SNC), com subsequente cegueira. Coma e morte podem ocorrer no caso de exposições significativas. Por outro lado, os dados são limitados em relação aos efeitos da exposição crônica ao metanol em humanos. Entretanto, efeitos de longo prazo por inalação de baixas concentrações do solvente podem incluir cegueira e danos permanentes ao SNC. Destaca-se, no entanto, a ausência de informações sobre a saúde dos trabalhadores participantes de processos produtivos em que se utiliza esse álcool.⁵⁶

Outra desvantagem esta associada ao metanol ser produzido a partir de gás natural, sendo, portanto, um produto de origem fóssil, o que diminui um pouco a alcunha de “verde” ao nosso biodiesel. E é um produto importado,

diminuindo, assim, a vantagem de melhorar a nossa balança comercial ao substituir o diesel importado por um produto totalmente nacional.⁵⁷

No Brasil, a produção de etanol é mais barata, por conta da disponibilidade de matéria-prima e tecnologia que permite a produção economicamente viável de etanol.¹⁰ O etanol é produto da fermentação de açúcares livres através de leveduras do pão e da cerveja, ou seja, do gênero *Saccharomyces*, vide equação abaixo.⁷



Uma grande desvantagem de obter biodiesel com o etanol está no fato deste promover uma maior dispersão da glicerina, dificultando a sua separação, durante o processo de purificação do biodiesel. Para a obtenção de maiores rendimentos na reação de transesterificação costuma-se utilizar excesso de álcool e remoção da glicerina. Para o metanol, a razão molar comumente empregada é de 6:1, enquanto que para o etanol, a razão é de 9:1 a 12:1.⁵⁵

1.2.3. Transesterificação

A transesterificação de TAGs é o processo utilizado em larga escala para produção de biodiesel. A Figura 6 apresenta uma reação de transesterificação típica para a produção de biodiesel, onde os TAGs reagem com um álcool (metanol ou etanol) na presença de um catalisador, formando um éster monoalquilado de ácidos graxos de cadeia longa (biodiesel) e glicerol como co-produto.²⁹

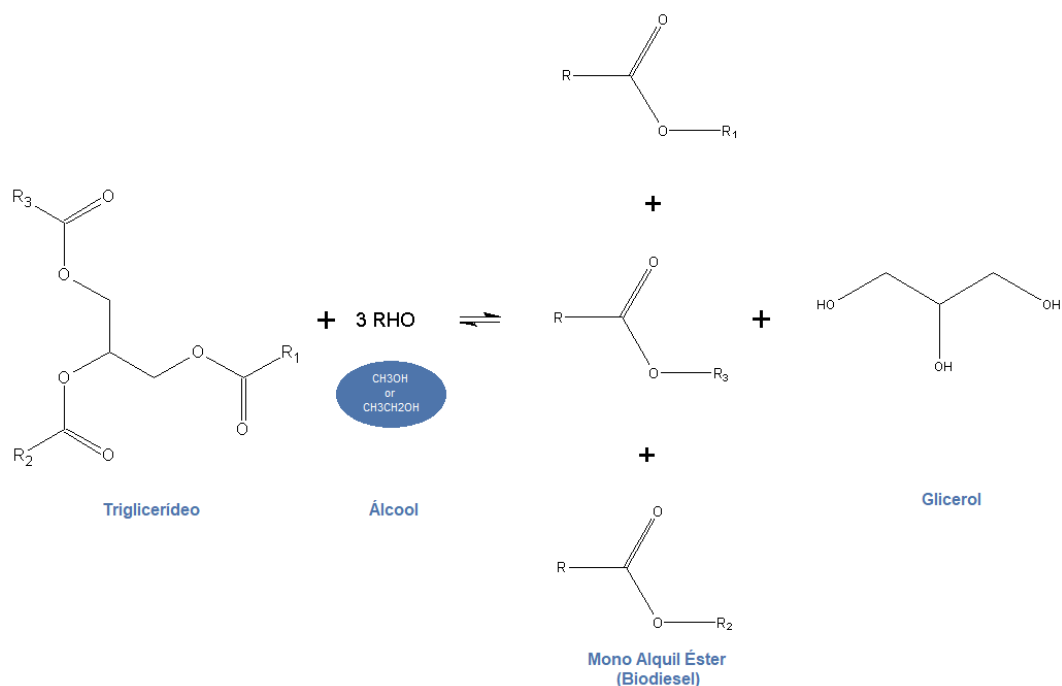


Figura 6 - Reação de transesterificação para produção de biodiesel.³¹

Muito embora a equação requeira 3 mols de álcool para cada mol de TAG, a reversibilidade da reação torna necessária a utilização de álcool em excesso para promover um aumento do rendimento. O co-produto da reação, glicerol, também é um produto útil para indústria, sendo usado para o preparo de ração animal, matéria-prima para processos fermentativos, polímeros, surfactantes, fármacos e lubrificantes.³² A rota tecnológica comumente utilizada em produções de grande escala utiliza o óleo vegetal refinado, o metanol e a catálise básica homogênea.¹⁶

1.2.4. Esterificação

Processos de esterificação de AGLs com alcoóis de cadeia curta é outra rota de produção de biodiesel. É uma reação rápida e ocorre em apenas uma etapa, onde um mol de AGL e um mol de álcool (metanol ou etanol) formam um mol de biodiesel e um mol de água (co-produto), vide Figura 7.^{33,34}

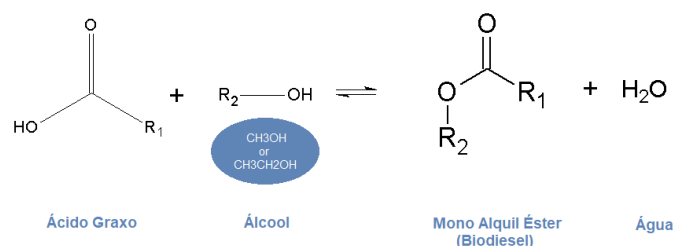


Figura 7 - Reação de esterificação para produção de biodiesel.³¹

A reação é reversível e o ácido catalisa tanto à reação direta (esterificação) quanto a reação inversa (hidrólise do éster). Assim, o progresso da reação dependerá do deslocamento do equilíbrio químico no sentido de formação dos produtos, por meio da otimização de todas as variáveis.³⁴ A reação de esterificação pode ser executada numa coluna de destilação reativa (CDR), onde reação química e a separação dos produtos ocorrem em um único dispositivo (Figura 8).

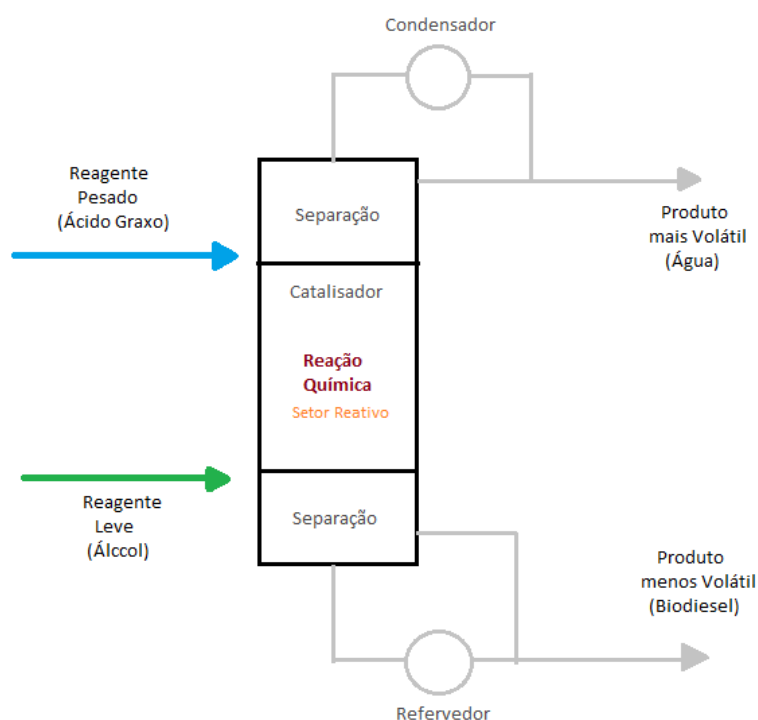


Figura 8 - Esquema básico de uma CDR em processo de esterificação.³¹

1.2.5. Borra Ácida

A Borra acida (*Soapstock*) é uma emulsão aquosa alcalina carregada de lipídios. Contém cerca de 50% de água, ácidos graxos livres, fosfolipídios, triglicerídeos, pigmentos e outros compostos não polares menores.⁵⁸

A borra ácida é um subproduto da refinação de óleos vegetais. Durante esse processo o volume de borra acida gerado é cerca de uma taxa de 6% do volume de óleo vegetal bruto.⁵⁸ Esse subproduto é considerado resíduo industrial devido aos grandes volumes produzidos.

No Brasil, são comercializadas sob a forma de óleo ácido de soja após a reação de acidulação para a liberação dos ácidos graxos e separação da água contida.⁵⁹ Este óleo ácido é matéria-prima bastante procurada como fonte de ácidos graxos, pois tem um valor de mercado inferior a décima parte do valor do óleo de soja bruto.⁶⁰ A borra bruta contém normalmente entre 35 – 50% de ácidos graxos totais e a forma concentrada definida como borra acidulada normalmente apresenta 85-95%.⁵⁹

Quando neutralizada pode ser empregada diretamente na fábrica de sabões, como coletor aniônico na concentração de oximinerais por flotação ⁶¹, como componente na alimentação de aves e suínos⁶², como matéria-prima para produção de biodiesel⁵⁸, dentre outras possíveis aplicabilidades na indústria de química fina.

1.2.6. Por que usar biodiesel?

O biodiesel apresenta vantagens em diversos aspectos quando comparado ao diesel derivado do petróleo (Tabela 3).

Tabela 3 - Principais vantagens do biodiesel.

Vantagens	
Aspecto Tecnológico	<ul style="list-style-type: none"> • Fortalece a indústria nacional de bens e serviços, promovendo o aprimoramento de novas tecnologias.²⁵ • Melhora o desempenho de motores onde são empregados, diminuindo as etapas de combustão.¹⁰ • Apresenta maior ponto de fulgor que o diesel, ou seja, não é inflamável nas condições normais de transporte, manuseio e armazenamento, proporcionando maior segurança em sua utilização, excelente lubrificação e pode ser usado puro ou misturado ao diesel.²⁶
Aspecto Ambiental	<ul style="list-style-type: none"> • Derivado de fontes renováveis de energia, como óleos vegetais, resíduos de fritura ou gordura animal, que minimizam os gastos com tratamentos de esgotos e resíduos.¹⁰

	<ul style="list-style-type: none"> • Preservação de recursos fósseis não renováveis. • Não tóxico, apresenta baixa emissão de gases poluentes e nocivos à saúde humana, sendo também biodegradável.¹⁰ • Permite que se estabeleça um ciclo fechado de carbono no qual o CO₂ absorvido quando a planta cresce é liberado quando o biodiesel é queimado na combustão do motor.²⁵
Aspecto Social	<ul style="list-style-type: none"> • Diversidade no plantio de oleaginosas, considerando as características de cada região, possibilitando maior aproveitamento do solo disponível no país.²⁵ • Programa de geração de emprego e renda a partir da produção do biodiesel.²⁵
Aspectos Econômicos	<ul style="list-style-type: none"> • Investimento crescente em torno da agricultura no país;⁹ • Subsídios para os ruralistas, proporcionando crescimento da economia, redução da importação de petróleo e maior exportação do biocombustível.²⁵ • Geração e abastecimento de energia elétrica em comunidades isoladas.⁹

Em contra partida, o biodiesel apresenta algumas desvantagens, sendo elas listadas na Tabela 4.

Tabela 4 - Principais desvantagens do biodiesel.

Desvantagens	
Aspecto Tecnológico	<ul style="list-style-type: none"> • Aumento da viscosidade oriunda da facilidade de cristalização do biocombustível em baixas temperaturas.⁹
Aspecto Ambiental	<ul style="list-style-type: none"> • Emissão de gases nitrogenados (NO_x) proveniente da combustão do biodiesel.²⁶ • Impacto ecológico: eutrofização e a acidificação.²⁵
Aspecto Social	<ul style="list-style-type: none"> • Pode causar grandes impasses no que se refere a impactos sobre a oferta de alimentos.²⁵

Essas desvantagens não superam as vantagens e podem ser facilmente revertidas, por isso, a busca para usá-lo como substituto do diesel convencional tem crescido constantemente. A produção mundial do biodiesel vem recebendo incentivos de governos como forma de controle do

desenvolvimento dos países nesta área. Tais incentivos são baseados nos fatores sociais, ambientais e econômicos citados anteriormente.

1.3. Glicerol

O glicerol foi descoberto em 1779 por um químico farmacêutico, Carl Wilhelm Scheele, mediante o aquecimento de uma mistura de óxido de chumbo e azeite de oliva.³⁵ Em 1846, a nitroglicerina foi produzida pelo químico italiano Ascanio Sobrero e, após 21 anos, Alfred Nobel absorveu-a em diatomita, tornando seguro seu manuseio como dinamite. Desde 1948, o glicerol é produzido sinteticamente a partir de matérias-primas petroquímicas.³⁶ O glicerol é um tri-álcool com 3 carbonos, tendo como nome sistemático 1,2,3-propanotriol segundo a IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*), vide Figura 6. É um líquido viscoso à temperatura ambiente (25 °C), higroscópico, transparente, possui sabor adocicado (origina-se da palavra da grega *glykos* = doce) e é derivado de fontes naturais ou do petróleo. A Tabela 5 mostra algumas propriedades físico-químicas do glicerol puro.³⁷

Tabela 5 - Propriedades físico-químicas do glicerol a 20°C.³⁷

Fórmula Química	C ₃ H ₈ O ₃
Massa molecular	92,094 g mol ⁻¹
Densidade	1,2613 g cm ⁻³
Viscosidade	1,5 Pa s
Ponto de fusão	18,1 °C
Ponto de ebulição	290 °C
Calorias	4,32 kcal g ⁻¹
Ponto de fulgor	160 °C

Na indústria química são utilizados vários termos para indicar os diferentes conteúdos de glicerol, além de outras características, como cor, odor e impurezas. O termo genérico glicerina refere-se ao produto na forma comercial com pureza acima de 95%. Além disso, existem quatro tipos de glicerina que podem ser obtidas: (i) a glicerina bruta, que contém catalisador da transesterificação, etanol, água, AGLs e sabões; (ii) a glicerina loira, que após receber tratamento ácido tem seu conteúdo de AGLs removido, e possui de de

75 a 85% de glicerol, sendo o restante composto de sais, água e traços de etanol; (iii) a glicerina de grau farmacêutico é a glicerina loira bidestilada a vácuo e tratada com absorventes, apresentando mais de 99% de pureza; e (iv) a glicerina de grau alimentício, que é completamente isenta de etanol e pode ser obtida pela hidrólise de óleos/gorduras.³⁹

A separação da glicerina do biodiesel ocorre por decantação, facilitando o processo de purificação. Na transesterificação com metanol formam-se duas fases, uma rica em biodiesel (fase superior) e uma rica em glicerina (fase inferior), sendo o metanol encontrado nas duas fases. No entanto, quando se utiliza etanol, a separação das duas fases pode ser mais complicada.³⁸ A glicerina bruta obtida da transesterificação tem poucas aplicações diretas, mas sua purificação pode ser feita por destilação sob pressão reduzida ou, alternativamente, por eletrodialise (membranas) e nanofiltros. Esta glicerina parcialmente purificada pode ser purificada ainda mais através de resinas de troca iônica para se obter glicerina com mais de 99,5% de pureza.³⁸ O processamento da glicerina nas usinas de biodiesel é esquematicamente mostrado na Figura 9.

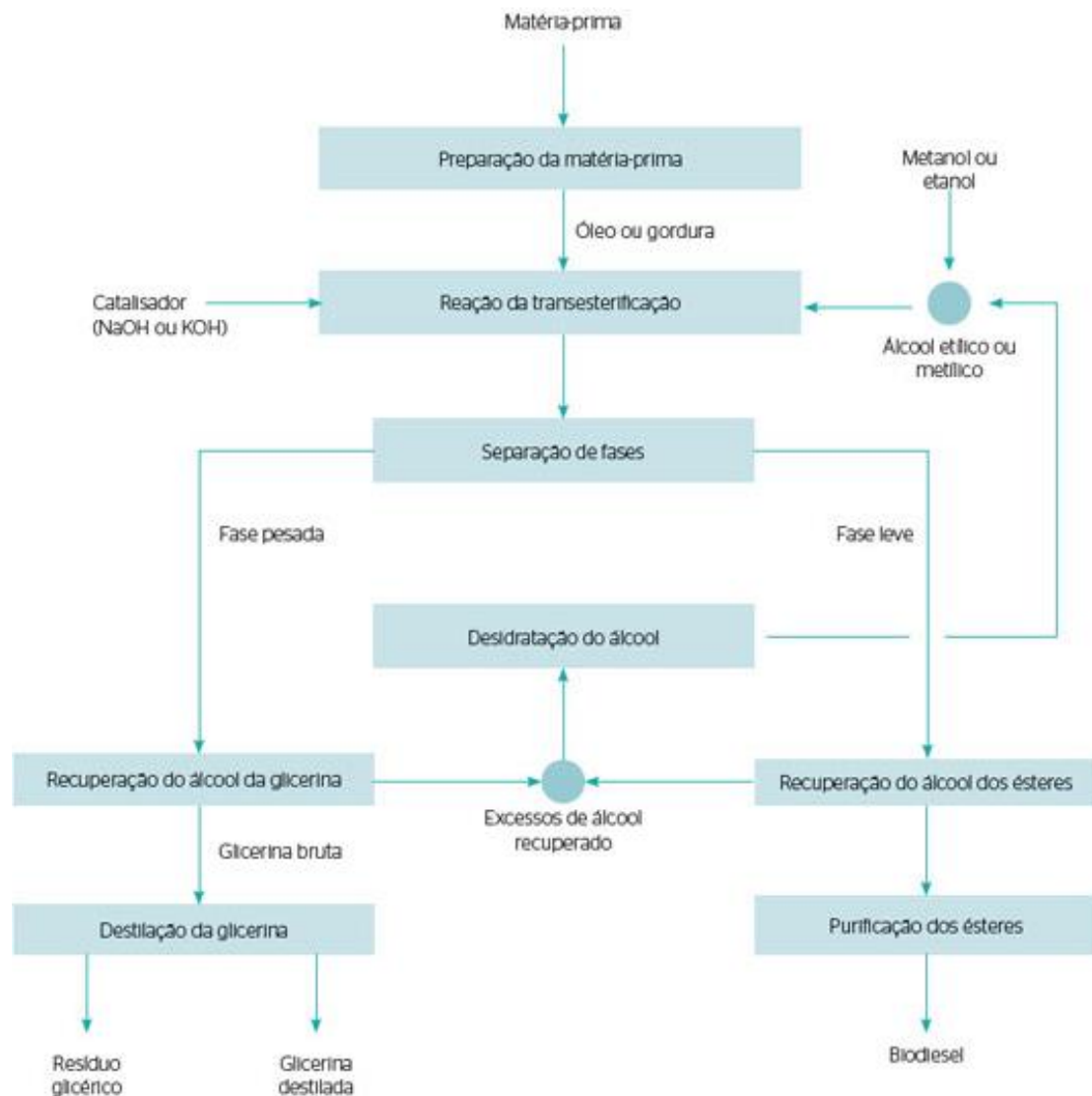


Figura 9 - Fluxograma do processo de produção do biodiesel.⁵⁶

O glicerol encontra grande aplicação nos setores de cosméticos, higiene pessoal, alimentos, medicamentos e fumo, as quais utilizam derivados do glicerol na forma de ésteres, poliglicerina e resinas.

1.4. Catálise

Na química, o termo catálise (*katalyse*) foi proposto por volta de 1835 por Jöns Jakob Berzelius (1779-1848) pelo seguinte relato:

“The property of exerting on other bodies an action which is very different from chemical affinity. By means of this action, they produce decomposition in bodies, and form

new compounds into the composition of which they do not enter".⁴⁰

Em 1895, o físico-químico alemão Friedrich Wilhelm Ostwald (1853 - 1932), foi o primeiro a mencionar que um catalisador influencia a velocidade de uma reação química, mas não tem influência sobre o equilíbrio, deste modo o catalisador deve acelerar as reações diretas e inversas na mesma proporção:

"Um catalisador é uma substância que altera a velocidade de uma reação química sem que o mesmo apareça nos produtos finais".⁴¹

Esta definição manteve-se inalterada até 1996, quando a IUPAC definiu catalisador como:

*"Uma substância que aumenta a taxa de uma reação sem modificar a mudança de energia padrão geral de Gibbs na reação; o processo é chamado de catálise."*⁴³

Historicamente a evolução dos conceitos da catálise dentro da química ocorreu entre 1890 e 1920 com os experimentos sistemáticos de Wilhelm Ostwald (1853 - 1932), Fritz Haber (1868 - 1934), Carl Bosch (1874 - 1940), Alwin Mittasch (1869 - 1953) e Irving Langmuir (1881 - 1957).⁴² Desde então, é um fenômeno com um papel fundamental na fabricação da grande maioria dos produtos químicos utilizados pela sociedade atual, envolvendo importantes processos industriais.⁴⁴

1.4.1. Catalisadores

Como já citado, é comum o biodiesel ser produzido pelo processo de transesterificação ou esterificação mediante a utilização de um catalisador enzimático, ácido ou básico, que pode ser homogêneo ou heterogêneo.⁴³ A catálise enzimática apresenta menor sensibilidade à presença de água e certa facilidade de separação do biodiesel. No entanto, essa rota ainda encontra-se em estudo no Brasil, visto que os rendimentos obtidos não são satisfatórios.³⁰ Desse modo, os catalisadores discutidos serão ácidos ou básicos e homogêneos ou heterogêneos.

1.4.2. Catalisadores Básicos

Na indústria, o biodiesel ainda é em grande parte produzido por catalisadores básicos fortes em meio homogêneo, como KOH, NaOH, carbonatos, metóxidos, etóxidos de sódio e potássio. Entretanto, para que este processo seja tecnicamente viável, o óleo deve conter baixo teor de AGLs (inferior a 0,5%) para evitar o consumo do catalisador alcalino numa reação ácido-base e assim reduzir o rendimento do processo. Outro requisito importante é que o material graxo possua baixo teor de umidade, pois a presença de água pode induzir a hidrólise (saponificação) dos monoésteres produzidos e formar emulsões que reduzem o rendimento do processo.⁴⁶ O mecanismo de atuação desses catalisadores na reação de transesterificação pode ser resumido na Figura 10: (1) o álcool reage com a base formando um alcóxido; (2) ocorre um ataque nucleofílico do alcóxido no grupo acila do TAG, gerando um intermediário tetraédrico; (3) forma-se o éster (biodiesel) e o alcóxido diglicerídeo; (4) este alcóxido reage com uma molécula de álcool, regenerando o catalisador e a função alcóolica no diglicerídeo, o qual agora está apto para reagir com uma segunda molécula do álcool, começando outro ciclo catalítico até a formação de glicerol.

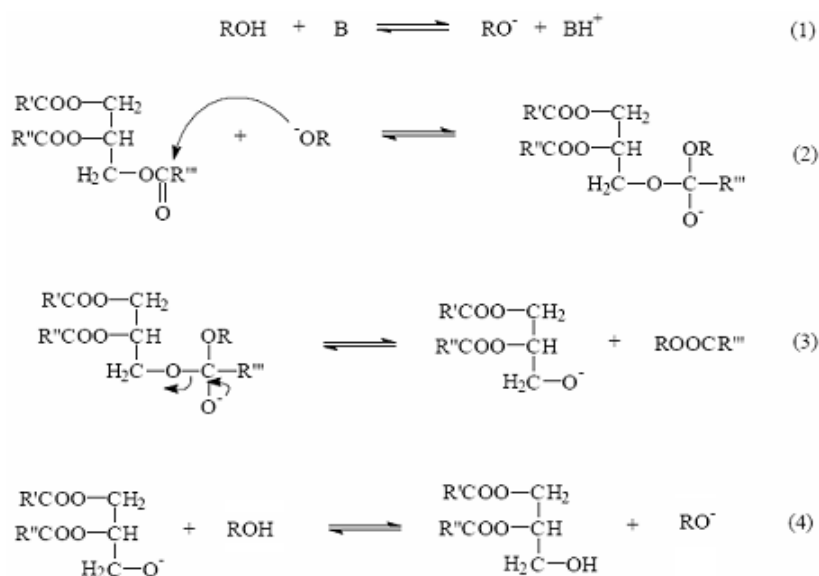


Figura 10 - Mecanismo de catalisadores básicos na reação de transesterificação.⁴⁵

1.4.3. Catalisadores Ácidos

A catálise ácida também pode ser uma estratégia interessante para a neutralização de materiais lipídicos que apresentem elevada acidez, ou seja, quando o óleo tem teor de AGL mais elevado e maior conteúdo de água. Os mais utilizados na catálise ácida são os ácidos de Brønsted, dentre os quais incluem-se o ácido sulfúrico, ácido clorídrico, ácido tricloroacético, ácido fosfórico e o ácido sulfônico. Desta forma, após a esterificação dos AGLs presentes nestas matérias graxas, os TAGs remanescentes podem ser transesterificados via catálise básica convencional. A transesterificação e esterificações simultâneas em meio ácido também são possíveis, porém a cinética de transesterificação ácida é consideravelmente mais lenta em relação à catálise básica.⁴⁷ A maior vantagem da rota catalítica ácida é a esterificação de AGLs sem a formação de sabão, de modo que o biodiesel pode ser produzido através de matérias-primas mais baratas e ricas em AGLs.⁴ O mecanismo de esterificação catalisada por ácidos pode ser descrito da seguinte forma:⁵² (1) um ataque nucleofílico do grupo acila do AGL a um sítio ácido de Brønsted resulta numa espécie protonada; (2) a ressonância da dupla ligação nesta espécie forma um carbocátion; (3) este carbocátion sofre um ataque nucleofílico de um álcool para formar um intermediário tetraédrico; e (4) o rearranjo desse intermediário resulta na liberação de uma molécula de água, na regeneração do catalisador e na formação do éster (Figura 11).

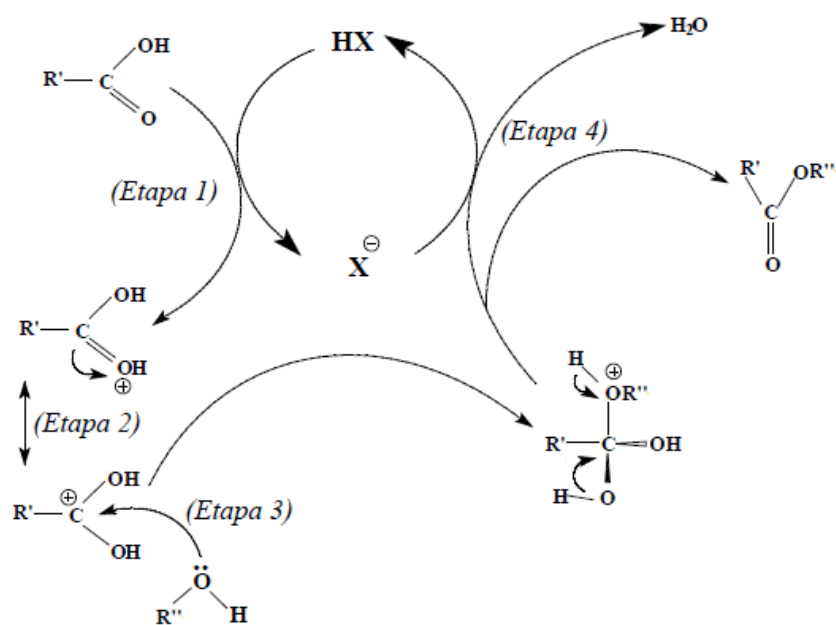


Figura 11 - Mecanismo de catalisadores ácidos na reação de esterificação.⁹

1.4.4. Catalisadores Homogêneos e Heterogêneos

Os catalisadores podem ser comumente classificados como homogêneos e heterogêneos. Catalisadores homogêneos formam uma única fase com os reagentes da reação. Comumente isso significa que eles estão presentes como solutos em uma mistura de reação líquida.¹⁶ Catalisadores heterogêneos formam mais de uma fase com os reagentes, tendo dessa forma como primeira etapa do processo catalítico a adsorção dos reagentes na superfície ou sítio ativo do catalisador.⁴⁰

Como observado anteriormente o método mais comumente utilizado para produção de biodiesel a partir de óleos refinados depende do emprego de catalisadores básicos homogêneos. A remoção destes catalisadores após a reação é tecnicamente difícil e implica em um aumento dos custos de produção do biodiesel, bem como no de purificação do glicerol.¹⁰

Nos últimos anos, diversas pesquisas vêm sendo realizadas, tanto no meio acadêmico como no meio industrial, para substituir os catalisadores homogêneos por heterogêneos. Os catalisadores heterogêneos apresentam grandes vantagens, uma delas é a separação e recuperação do catalisador do meio reacional, reduzindo assim o número de operações unitárias e tornando o processo mais econômico e ecológico.⁴⁸ Outro aspecto vantajoso do catalisador heterogêneo é sua maior seletividade, pois catalisadores homogêneos interagem com qualquer espécie em solução. Além disso, a catálise heterogênea resulta numa glicerina mais pura e reduz a geração de efluentes.⁴⁹ Estas vantagens tornaram os catalisadores heterogêneos fundamentais para a indústria contemporânea, apresentando grande potencial para a produção de biodiesel. As classes de catalisadores heterogêneos mais mencionados na literatura são: óxidos, sais inorgânicos, enzimas suportadas, zeólitas, argilas, compostos de coordenação, resinas de troca iônica e materiais lamelares.⁴⁶

De forma geral, catalisadores heterogêneos têm sido amplamente investigados na produção de biodiesel. Porém, poucos estudos se dedicam a investigar a possível lixiviação das espécies catalíticas presentes nestes materiais quando empregados em processos de síntese de biodiesel.⁴⁶ O

conhecimento dos centros ativos dos catalisadores, sejam eles de Brønsted ou de Lewis, é fundamental para interpretar sua atividade e seletividade em reações de transesterificação e/ou esterificação.

1.4.5. Catalisadores Ácidos de Lewis/Surfactantes Combinados

Catalisadores ácidos de Lewis/surfactantes combinados são compostos formados através da interação entre cátions metálicos e moléculas surfactantes, sendo comumente abreviados como catalisadores LASCs (do inglês *Lewis Acid/Surfactant Catalysts*). Esse tipo de catalisador possui um arranjo lamelar em estado sólido e pode apresentar um comportamento micelar quando em solução, vide Figura 12. ⁸Estes materiais têm sido reportados como catalisadores ácidos de Lewis eficientes em diversas reações orgânicas, inclusive para a produção do biodiesel.⁸

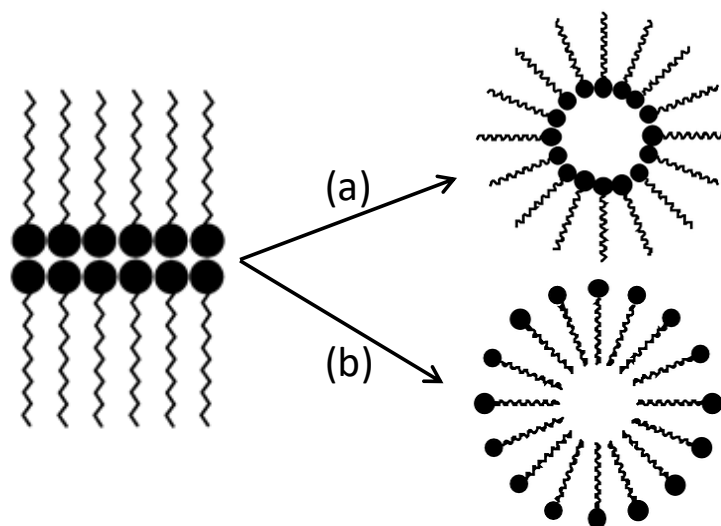


Figura 12 - Estrutura de um LASC no estado sólido e em solução: (a) orgânica e (b) aquosa. ⁸

1.5. Objetivos

O presente trabalho teve como objetivo principal a síntese de um catalisador ácido de Lewis/surfactante combinado (LASC) baseado em alumínio(III), sua caracterização por diversas técnicas e sua aplicação na produção de biodiesel via reação de transesterificação e esterificação. Dentre os objetivos específicos podemos destacar:

- a. Síntese de um LASC utilizando dodecilsulfato de sódio como surfactante e um precursor de Al(III) como fonte do sítio de Lewis.
- b. Caracterização do catalisador obtido pelas técnicas de difração de raios X (DRX), análise elementar por CHN, termogravimetria (TG) e termogravimetria derivada (DTG).
- c. Aplicação do catalisador nas reações de transesterificação e esterificação para produção de biodiesel.
- d. Avaliação tecnológica da aplicação do catalisador preparado na produção de biodiesel em escala piloto.

EXPERIMENTAL

2.1. Materiais

- Cloreto de alumínio(III) hexahidratado, $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Sigma-Aldrich, 99%;
- Clorofórmio deuterado, CDCl_3 , Sigma-Aldrich, 99,8%;
- Dodecilsulfato de sódio, $\text{NaOSO}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{CH}_3$ ou SDS, Sigma-Aldrich, 98%;
- Etanol, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ou EtOH, Dinâmica, 99,8%;
- Óleo de soja comercial (Comigo™);
- Solução 10% de NaCl (m/m), preparada no laboratório.
- Peneira molecular 3A, 4-8 mesh, Sigma-Aldrich.

2.2. Síntese do Catalisador *Tris(dodecilsulfato)alumínio(III)* ou $[\text{Al}(\text{DS})_3]$

A síntese do $[\text{Al}(\text{DS})_3]$ foi realizada de acordo com Ghesti e colaboradores.⁸ Inicialmente, foram preparadas soluções distintas de $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (5,58 g) e SDS (4,53 g) em 50 mL de água destilada. As duas soluções foram aquecidas em banho ultrassônico a 60 °C por 30 min. Após a completa dissolução, a mistura das duas soluções foi realizada sob agitação constante em um erlenmeyer de 250 mL em um banho de gelo por 30 min, vide Figura 13. O sólido formado foi filtrado em sistema de vácuo, lavado com água fria e seco em dessecador. O rendimento do material obtido, levando em consideração o SDS como reagente limitante, apresentou um valor de 59%.

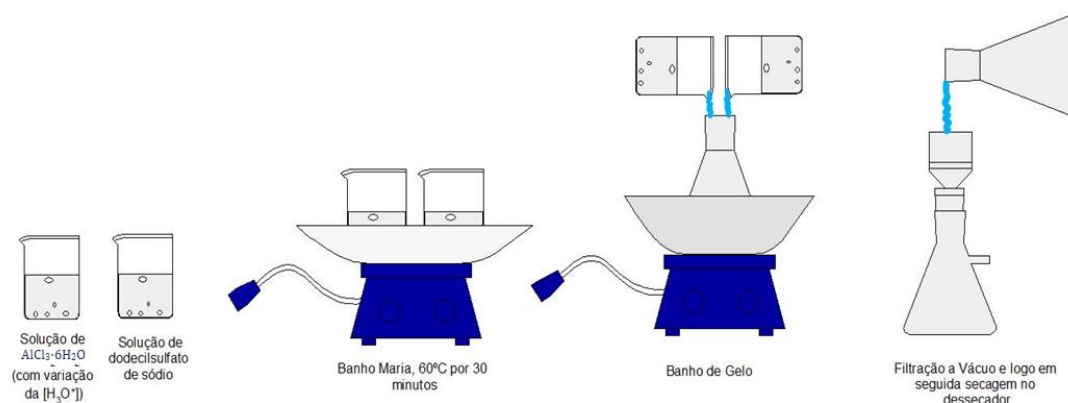


Figura 13 - Procedimento utilizado na síntese dos catalisadores.⁵¹

2.3. Técnicas de Caracterização

2.3.1. Difração de Raios X (DRX)

Os difratogramas foram obtidos em um difratômetro da Bruker, modelo D8 Focus, com radiação $\text{CuK}\alpha$ a 40 kV e 30 mA. A varredura foi feita a 2° min^{-1} e os valores de 2θ foram analisados na região de $1,5$ a 10° . A equação da Lei de Bragg (Equação 1) foi utilizada para determinar o espaçamento interlamelar (d_{hkl}) das amostras, onde n é um número inteiro, λ é o comprimento de onda da radiação de raios X e θ é o ângulo de incidência em relação ao plano de interesse.

$$d_{hkl} = (n\lambda/2\text{sen}\theta) \quad (\text{Equação 1})$$

2.3.2. Análise Elementar de CHN

As análises de carbono e hidrogênio foram realizadas em um equipamento da Perkin Elmer, modelo 2400 Series II CHN/S. O equipamento foi ajustado para análises sucessivas de carbono e hidrogênio usando acetanilida como padrão.

2.3.3. Análise Térmica (TG/DTG)

As curvas de termogravimetria (TG) e termogravimetria derivada (DTG) foram obtidas em um equipamento da Shimadzu, modelo DTG-60H. As análises foram conduzidas sob ar sintético (30 mL min^{-1}) da temperatura ambiente até 1000°C ($10^\circ\text{C min}^{-1}$).

2.4. Reação de Transesterificação e Esterificação

2.4.1. Testes Catalíticos

Primeiro, adicionou-se $0,20 \text{ g}$ de catalisador em um balão de fundo redondo. Em seguida, adicionou-se $2,01 \text{ g}$ de óleo de soja comercial (ou ácido oléico) e etanol anidro (seco com peneira molecular 3A) suficiente para obter uma razão molar 1:6 (matéria-prima:álcool), a saber $802 \mu\text{L}$ para a reação de transesterificação e $2048 \mu\text{L}$ para a reação de esterificação. As reações foram realizadas em sistema de refluxo, como descrito na Figura 14, numa temperatura de 100°C , por 1 h e sob agitação constante.

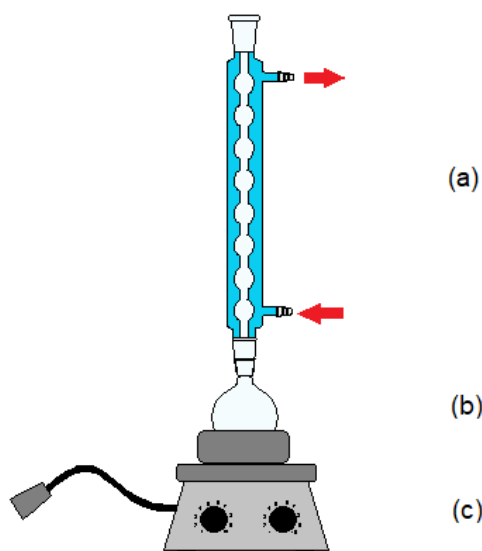


Figura 14 - Sistema de reação contendo: (a) condensador, responsável pelo arrefecimento do sistema; (b) balão de fundo redondo contendo os reagentes; e (c) manta de aquecimento e agitação.

2.4.2. Purificação do Biodiesel

Após o fim da reação e resfriamento do sistema, o catalisador foi separado por centrifugação (Centri310, modelo 80-2B) e a fase líquida transferida para um funil de separação, gerando duas fases, sendo a fase superior apolar (predominantemente biodiesel e matéria-prima) e a fase inferior polar (predominantemente glicerol para a transesterificação e água para a esterificação), vide Figura 15. Após eliminação da parte inferior, a mistura foi lavada com duas alíquotas de 2,0 mL de uma solução 10% de NaCl. Posteriormente a lavagem, adicionou-se peneiras moleculares 3A para remoção de resíduo de água do processo de lavagem.

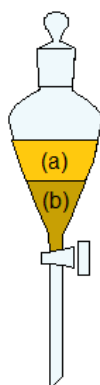


Figura 15 - Separação do biodiesel: (a) biodiesel, fase superior; e (b) glicerol ou água, fase inferior.

2.4.3. Análise do Biodiesel

O biodiesel purificado foi analisado por RMN de ^1H em um equipamento da Bruker de 600 MHz, modelo Advanced III HD. O solvente utilizado foi clorofórmio deuterado e os espectros foram referenciados com tetrametilsilano (TMS). A quantificação das reações foi realizado através de metodologia já reportada por nosso grupo de pesquisa.⁸

2. RESULTADOS & DISCUSSÃO

3.1. Caracterização do Catalisador [Al(DS)₃]

A análise elementar por CHN e TG/DTG do material preparado mostrou um conteúdo de carbono, hidrogênio, oxigênio, enxofre e alumínio(III) consistente com a fórmula [Al(DS)_{3,0}]-6,5H₂O (Tabela 6). Inicialmente, a quantidade de água de hidratação (12,45%) e alumínio (2,86%), na forma de Al₂O₃, foi determinada por TG/DTG. Em seguida, o conteúdo de carbono (45,98%) e hidrogênio (9,83%) foi determinado por CHN, sendo o valor deste último corrigido para 8,44% após subtração dos hidrogênios presentes na água de hidratação. A quantidade de enxofre (10,10%) e oxigênio (20,16%), relacionada ao grupo SO₄ do surfactante, foi determinada após a subtração de todos os outros elementos encontrados.

Tabela 6 - Análise elementar por CHN e TG/DTG da amostra [Al(DS)₃].

Amostra	Al (%) ^a	C (%) ^a	H (%) ^a	O (%) ^b	S (%) ^b	H ₂ O (%) ^a
[Al(DS) ₃]	2,86	45,98	8,44	20,16	10,10	12,45
Teórico ^c	2,87	45,99	8,04	20,42	10,23	12,45

^aDeterminado por CHN e TG/DTG. ^bCalculado a partir dos dados de CHN e TG/DTG. ^cValores teóricos da fórmula do material.

A análise por DRX teve como objetivo determinar a estrutura lamelar esperada para [Al(DS)₃]. A Figura 16 mostra que o padrão de difração do material apresentou picos equidistantes (marcados com um asterisco), sendo o pico mais intenso utilizado para calcular o espaço interplanar ($d_{001} = 2,71$ nm). Os outros picos presentes, não marcados com asterisco, podem estar relacionados com diferentes níveis de hidratação presentes em algumas lamelas. O resultado obtido está de acordo com o esperado na Figura 12, ou seja, arranjos lamelares bidimensionais do tipo cabeça-cabeça/cauda-cauda contendo moléculas de dodecilsulfato empacotadas.⁵⁰

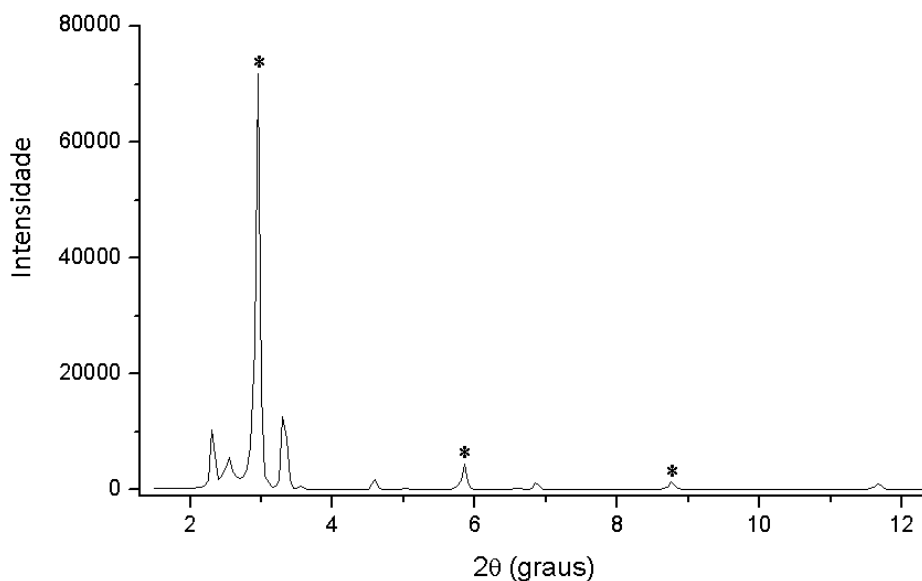


Figura 16. Padrão de DRX do $[Al(DS)_3]$.

As curvas TG/DTG da amostra $[Al(DS)_3]$ (Figura 17), apresentam o processo de decomposição do material: (i) entre a temperatura ambiente e aproximadamente $100\text{ }^{\circ}C$ ocorre a evolução de água de hidratação; (ii) entre 100 e $300\text{ }^{\circ}C$ ocorre a evolução de cadeias carbônicas, além de moléculas de água e SO_3 ; (iii) entre 300 e $600\text{ }^{\circ}C$ ocorre a combustão de matéria orgânica residual com formação de sulfato de alumínio(III); e (iv) entre 600 e $800\text{ }^{\circ}C$ ocorre a evolução de SO_3 e formação do Al_2O_3 .

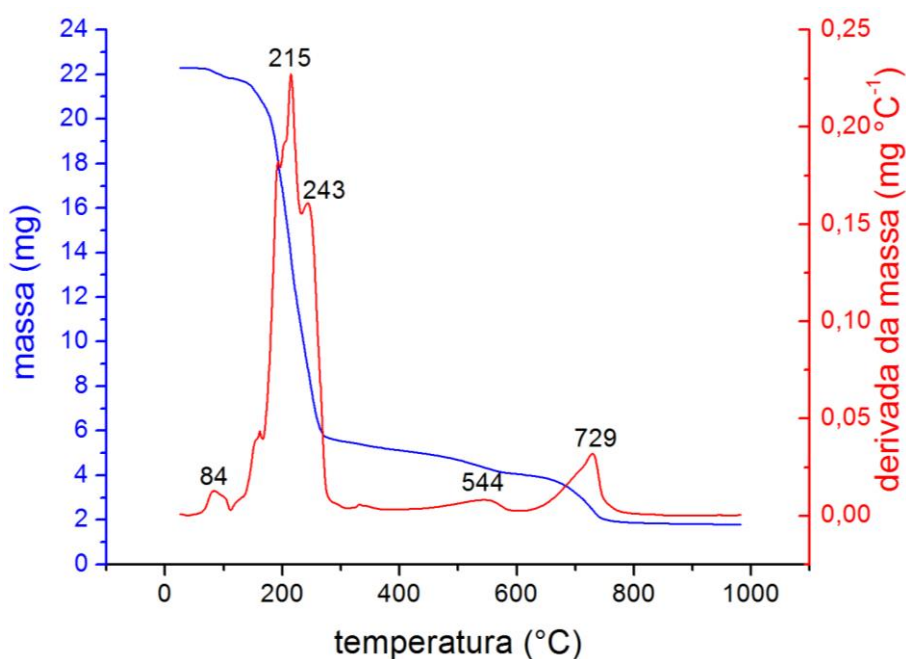


Figura 17. Curvas TG/DTG da amostra $[Al(DS)_3]$.

3.2. Atividade Catalítica do Catalisador [Al(DS)₃]

A atividade catalítica do [Al(DS)₃] na produção de biodiesel foi investigada através das reações de transesterificação e esterificação utilizando condições já estabelecidas por nosso grupo de pesquisa e descritas na seção experimental.⁸ A Tabela 7 mostra os resultados obtidos, bem como sua comparação com catalisadores convencionais reportados na literatura utilizando condições similares. Na transesterificação do óleo de soja com etanol, o catalisador preparado apresentou uma baixa conversão (11,9%) após 1 h de reação quando comparado com NaOH. No entanto, na reação de esterificação, o catalisador alcançou 87,3% de conversão após 1 h de reação, valor próximo ao obtido utilizando H₂SO₄ como catalisador.

Tabela 7 - Conversão (C) em biodiesel do material [Al(DS)₃] e de outros catalisadores nas reações de transesterificação e esterificação.

Catalisador	C (%) ^{a,b}	Referência
branco - transesterificação ^a	1,0	[27]
branco - esterificação ^a	2,0	[27]
[Al(DS) ₃] - transesterificação	11,9	-
[Al(DS) ₃] - esterificação	87,3	-
NaOH - transesterificação ^b	100	[27]
H ₂ SO ₄ - esterificação ^c	100	[27]

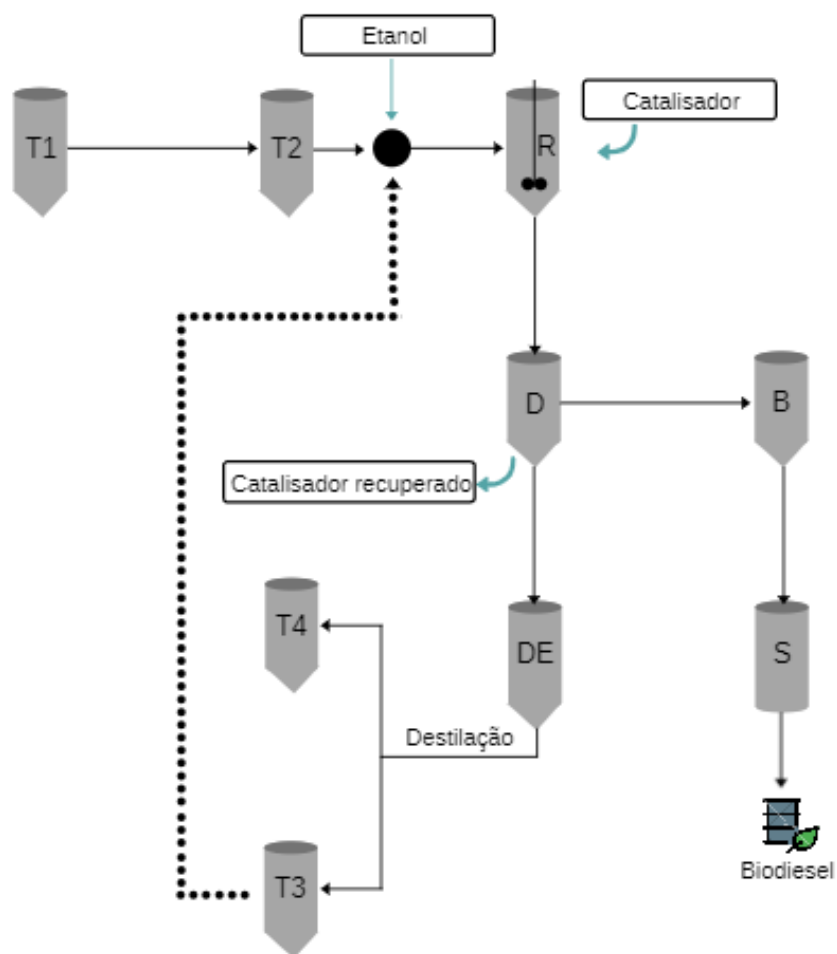
^aApós 6 h de reação. ^b0,5%, m/m, de catalisador. ^c3%, m/m, de catalisador.

A maior atividade do [Al(DS)₃] na reação de esterificação indica que este material pode ser utilizado como catalisador heterogêneo na produção de biodiesel a partir de matérias-primas mais baratas ricas em AGLs. No próximo tópico, será estudada a viabilidade tecnológica da produção de biodiesel em escala piloto utilizando o catalisador [Al(DS)₃], etanol como álcool e borra ácida, resíduo da produção de óleos refinados rico em AGLs, como matéria-prima.

3.3. Avaliação Tecnológica do $[Al(DS)_3]$ na Produção de Biodiesel em Escala Piloto

3.3.1. Planta Piloto de Usina de Biodiesel

Visto que a reação de esterificação utilizando o catalisador $[Al(DS)_3]$ obteve resultados satisfatórios e, tendo como base a montagem da microusina de biodiesel localizada na Faculdade UnB Gama (FGA), foi possível montar um fluxograma da microusina, Figura 18, e fazer um levantamento de custo com base na sua capacidade.



Legenda

- T1 – Tanque de Acido Graxo Bruto
- T2– Tanque de Acido Graxo Refinado
- R- Reator Principal:
- D- Decantador:
- DE- Tanque de destilação
- B- Tanque de Biodiesel:
- S-Secagem:

- Fluxo de Etanol Destilado

Figura 18 - Fluxograma do processo da planta piloto de biodiesel por batelada.

T1 – Tanque de Ácido Graxo Bruto: Nesse tanque deve ser depositada a matéria prima bruta para que ocorra a transferência do estado pastoso para o líquido e logo em seguida a decantação, ocorrendo assim a separação das impurezas (principalmente particulado) e podendo ser enviado para o tanque de ácido graxo refinado (**T2**).

T2 – Tanque de Ácido Graxo Refinado: Nesse tanque deve conter o material que foi refinado no tanque T1 e, em seguida, ser enviado ao reator (**R**) que ocorrerá a reação de esterificação.

R – Reator Principal: Nesse tanque ocorre a reação de esterificação. Possui um agitador que funciona por recirculação através de bomba centrífuga. Após um tempo determinado, deve-se enviar a mistura para o decantador (**D**).

D – Decantador: Nesse tanque, após o descanso do material formado, via gravitação, o sistema encontrara-se heterogêneo, uma fase biodiesel e a outra água mais álcool. Também ocorrerá a recuperação do catalisador $[Al(DS)_3]$ e em seguida serão separadas as devidas fases. Deve-se esperar aproximadamente uma hora para acontecer todo o processo.

DE – Tanque de Destilação: Nesse tanque ocorrerá a destilação do excesso de álcool utilizado no processo de esterificação.

T3 – Receberá o volume de álcool recuperado no tanque de destilação (**DE**) para ser reutilizado no tanque reator (**R**).

T4 – Irá conter a água recuperada no tanque de destilação (**DE**) e será reutilizada para o aquecimento/resfriamento do sistema.

B – Tanque de Biodiesel: Local em que o biodiesel formado será colocado para em seguida ir para o processo de secagem.

S – Secagem: Esse tanque terá circulação da mistura, para que assim possa ocorrer a secagem de forma mais eficiente. Tem-se o apoio do tanque **T3** aquecido em que advém o calor para poder ocorrer o processo de secagem do biodiesel.

3.3.2. Levantamento de Custos em Escala Piloto

A avaliação econômica do ciclo produtivo do biodiesel é um parâmetro fundamental em qualquer empreendimento de produção industrial de biodiesel. Depois de descrever a planta de processos da microusina de biodiesel foi possível realizar o levantamento de custos de insumos utilizados na reação de esterificação. Os resultados obtidos foram posteriormente comparados com uma usina tradicional de biodiesel, Tabela 8.

Aplicando os procedimentos discutidos no trabalho se determinou as quantidades de reagentes para uma batelada como mostra a Tabela 8. Esta também apresenta a quantidade de produtos da reação (biodiesel e água).

Tabela 8 - Reagentes e produtos em uma batelada.

Matéria-Prima	kg/batelada	L/batelada	mol/batelada
Borra Ácida (resíduo industrial)	80,55	90,0	0,29
Etanol Anidro	78,82	99,7	1,71
Catalisador	8,06	-	0,01
Produto e Co-produto	kg/batelada	L/batelada	mol/batelada
Biodiesel	88,55	101,78	0,29
Água	5,14	5,14	0,29
Etanol (excesso)	65,69	83,15	1,43

A pesquisa dos preços dos reagentes baseou-se em sites de empresas onde uma quantidade de reagente pudesse ser adquirida (Sigma-Aldrich, Alibaba Group, etc.). Sendo que o critério da escolha de preços foi a melhor oferta, considerando as restrições de compra em função da quantidade necessária ao processamento.

Na Tabela 9 pode-se observar que a utilização de um catalisador heterogêneo na rota de esterificação obteve resultados satisfatórios. O lucro da segunda batelada apresenta um valor maior pelo fato de ter sido adicionado apenas 10% do catalisador $[Al(DS)_3]$ no material recuperado na primeira batelada para formação do produto desejado. Supondo que podem ser feitas, no máximo, 6 bateladas/dia. Em uma semana o lucro da microusina seria de R\$ 2.838,52 e mensalmente faturaria R\$ 59.608,92, sem contar com os finais de semana. Portanto, a microusina faturaria anualmente cerca de R\$ 715.307,04.

Tabela 9 - Custos dos insumos na produção de biodiesel para o processo tradicional e o processo apresentado.

R\$/ Primeira batelada		
Matéria Prima	Processo tradicional	Processo apresentado
Borra Acida (resíduo industrial)	86	86
Etanol Anidro Comercial	198	198
Catalisador $[Al(DS)_3]$ anidro	0	58
Catalisador Ácido sulfúrico	72,54	0
CRÉDITO		
Biodiesel	354,7	354,7
Água	0,01799	0,01799
Total:	-2,14	12,80
R\$/ Segunda batelada		
Borra Acida (resíduo industrial)	86	86
Etanol Anidro Comercial	198	198
Catalisador 10% $[Al(DS)_3]$	0	5,8
Ácido sulfúrico	72,54	0
Catalisador		

CRÉDITO		
Biodiesel	354,7	354,7
Água	0,01799	0,01799
Total:	-2,14	68,92

A avaliação econômica apresentada leva em consideração apenas a produção do biocombustível e esta sem diversos levantamentos de custos, como:

- Capital para a construção de uma usina de biodiesel;
- Mão-de-obra: salários e impostos INSS (20%);
- Operação e manutenção: gastos laborais e gastos com manutenção;
- Serviços Gerais: geral e administração, seguros sobre a propriedade;
- Utilidades: eletricidade e tratamento de água efluente;
- Desgastes do catalisador acima de 10%.

O tratamento de efluentes é uma obrigação industrial por razões ambientais e legais. No processo catalisado por H_2SO_4 , não foram inclusos gastos com a neutralização do ácido e o tratamento do sal gerado como resíduo, sabe-se que haverá um custo elevado para o tratamento desses resíduos.

3. CONCLUSÕES & PERSPECTIVAS

As grandes motivações para a produção de biodiesel são os benefícios sociais e ambientais que pode trazer. O Brasil tem todas as condições para se tornar um grande produtor de biodiesel, pois o país tem um potencial incomparável para produção de biomassa para fins energéticos.

O presente trabalho reportou a síntese de um catalisador ácido de Lewis/surfactante combinado (LASC) derivado da interação entre o surfactante dodecilsulfato e o cátion alumínio(III). A caracterização do material obtido por CHN e TG/DTG permitiu determinar sua composição química, $[Al(DS)_{3,0}] \cdot 6,5H_2O$. Além disso, a análise por DRX mostrou que o material apresenta uma estrutura lamelar com espaço interplanar de 2,71 nm. O material preparado foi aplicado na produção de biodiesel via reação de esterificação e transesterificação. Nesta última, o catalisador apresentou uma baixa conversão (11,9%) após 1 h, mas alcançou 87,3% de conversão após 1 h na esterificação do ácido oléico com etanol. Com base neste resultado, foi feita uma avaliação tecnológica e econômica relacionada aos insumos utilizados na produção de biodiesel em escala piloto, resultando em dados satisfatórios.

O desenvolvimento de catalisadores mais eficientes que possam atingir maiores conversões em menores tempos reacionais e de novas rotas de produção, além da redução de efluentes, são alguns dos desafios que a indústria do biodiesel enfrenta. A utilização da catálise heterogênea está dentro dos preceitos da química verde, ou seja, não produzem resíduos indesejados, reduz a corrosão dos reatores e são mais seletivos (biodiesel mais puro).

Dentre as perspectivas específicas para o trabalho, podemos destacar o estudo do reciclo do catalisador e dos parâmetros de reação (razão molar, temperatura, tempo e quantidade de catalisador). Além disso, testes em escala maior, antes da escala piloto, podem verificar efeitos de transferência de massa e o levantamento de todas as despesas envolvidas no processo em escala piloto podem fornecer proporções mais precisas de lucro na produção de biodiesel.

4. BIBLIOGRAFIA

1. Knothe, G.; J. Am. Oil Chem. Soc. 1999, 76, 795. 7.
2. Haas, M. J.; Scott, K. M.; Alleman, T. L.; McCormick, R. L.; Energy Fuels 2001, 15, 1207.
3. Zang, Y.; Dubé, M. A.; McLean, D. D.; Kates, M.; Bioresour. Technol. 2003, 89, 1.
4. Ghesti, G. F.; Macedo, J. L.; Dias, J. A.; Dias, S. C. L. Produção de Biodiesel por Transesterificação e Esterificação Catalisada por Ácidos de Lewis Ambientalmente Corretos. Br. Pat. PI 0701850-9, 2007.
5. Aksoy, H. A.; Kaharaman, I.; Karaosmanoglu, F.; Civelekoglu, H.; J. Am. Oil Chem. Soc. 1988, 65, 936.
6. Kobayashi, S.; Wakabayashi, T.; Tetrahedron Lett. 1998, 39, 5389.
7. Fontana, J. D.; Biodiesel: para leitores de 9 a 90 anos. Ed. UFPR, 2011.
8. Ghesti, G. F.; Preparação e Caracterização de Catalisadores para Produção de Biocombustíveis, Tese de Doutorado, Universidade de Brasília, 2009.
9. Silva, C. L. M.; Obtenção de Ésteres Etílicos a Partir da Transesterificação do Óleo de Andiroba com Etanol, Dissertação de Mestrado, Unicamp, 2005.
10. Knothe, G.; Manual de Biodiesel, Edgard Blücher, São Paulo, 2006.
11. Sítio da História e Biodiesel. Fonte: www.biodieselbr.com, acessado em junho de 2018.
12. Anon.; Chem. Metall. Eng., 50, 225, 1943.
13. Cremonez, P. A.; Renew. Sustain. Energ. Rev. 2015, 43, 352.
14. Távora, F. L.; História e Economia dos Biocombustíveis no Brasil, Senado Federal, Brasília, Brasil, 2011.
15. Lima, P. C. R.; Biodiesel: um novo combustível para o Brasil, Câmara dos Deputados, Coordenação de Publicações, Brasília, Brasil, 2005.
16. Oliveira, F. C. C.; Suarez, P. A. Z.; Santos W. L. P.; Quím. Nova na Escola, 2008, 28, 3.
17. Rodrigues, R. A.; Accarini, J. H.; Realidades e Perspectivas, 2007, 158.

18. Sítio do MME.
Fonte: <http://www.mme.gov.br/programas/biodiesel>, acessado em junho de 2018.
19. BP Statistical Review of World Energy June 2018. Fonte: <https://www.bp.com/content/dam/bp/en/corporate/pdf/energy-economics/statistical-review/bp-stats-review-2018-full-report.pdf>, acessado em janeiro de 2019.
20. European Biodiesel Board (EBB); Surge in B99 Exports Towards Europe—EBB Asks for Systematic Registration of Biodiesel Imports, 2007.
21. Unidos, E., & Ocidental. Biodiesel na Europa. Ocidental. 2005.
22. Mendes, L. F. B.; Produção de Biodiesel, Situação Atual e Perspectivas Futuras, Dissertação de Mestrado, Universidade Nova de Lisboa, 2015.
23. Sítio da Agência Nacional do Petróleo (ANP).
Fonte: <http://www.anp.gov.br/dados-estatisticos>, acessado em junho de 2018.
24. Sítio do BiodieselBR.
Fonte: <http://www.biodieselbr.com/biodiesel/brasil/biodiesel-brasil.htm>
acessado em abril de 2018.
25. Lima, P. C. R.; O Biodiesel e a Inclusão Social, Consultoria Legislativa, Câmara dos Deputados, Brasília-DF, 2004.
26. Carvalho, H. M.; Ribeiro, A. B.; Bols. Valor Rev. Divulg. do Proj. Univ. Petrobras e IF Flum. 2012, 2, 49.
27. Ghesti, G. F.; Macedo, J. L.; Parente, V. C. I.; Dias, J. A.; Dias, S. C. L.; Appl. Catal. A, 2009, 355, 139.
28. Knothe, G.; Trans. ASAE, 2001, 44, 193.
29. Souza, C. A.; Sistemas Catalíticos na Produção de Biodiesel por Meio de Óleo Residual, Proceedings of the 6º Encontro de Energia no Meio Rural, 2006.
30. Silva Filho, J. B.; Produção de Biodiesel Etilíco de Óleos e Gorduras Residuais (OGR) em Reator Químico de Baixo Custo, Dissertação de Mestrado, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2010.
31. Menezes, R. S.; Biodiesel no Brasil: Impulso Tecnológico, 2016.

32. Chouhan, A. P. S.; Sarma, A. K.; *Renew Sustain. Energ. Rev.* 2001, 15, 2011.
33. Warabi, Y.; Kusdiana, D.; Saka, S.; *Bioresour. Tech.* 2004, 91, 283.
34. VIEIRA, S. S.; *Produção de Biodiesel Via Esterificação de Ácidos Graxos Livres Utilizando Catalisadores Heterogêneos Ácidos*, Dissertação de Mestrado, UFLA, 2011.
35. Mota, C. J. A, Silva, C. X. A, Gonçalves, V. L. C.; *Quím. Nova*, 2009, 32, 639.
36. Katha, S. S.; *Med. Hypoth.* 1999, 53, 338.
37. Lide, D. R.; *Handbook of Chemistry and Physics*, 87th ed., Taylor and Francis Group, Boca Raton, 2006.
38. Beatriz, A.; Araújo, Y. J. K.; Lima, D. P.; *Quím. Nova*, 2011, 34, 306.
39. Sítio do BiodieselBR. Fonte: <https://www.biodieselbr.com>, acessado em junho de 2018.
40. Berzelius, J. J.; *Sec. Vegetable Chem.*, 1835.
41. Ciola, R.; *Fundamentos da catálise*, EDUSP/Moderna, 1981.
42. Aftalion, F; *History of the International Chemical Industry: From the Early Days to 2000*, 2nd ed., Philadelphia, USA, Chemical Heritage Press, 2001.
43. Zhang, Y.; *Bioresour. Tech.* 2003, 90, 229.
44. Wisniak, J.; *Educ. Quím.* 2010, 21, 60.
45. Ghesti, G. F.; *Preparação e Caracterização de Catalisadores para Produção de Biocombustíveis*, Tese de Doutorado, Universidade de Brasília, 2009.
46. Cordeiro, C. S.; *Quím. Nova* 2011, 34, 477.
47. Canacki, M.; Gerpen, J. V.; *Trans. Am. Soc. Agric. Eng.* 1999, 42, 1203.
48. Oyama, S. T.; Gabor A. S.; *J. Chem. Educ.* 1988, 65, 765.
49. Christopher, P.; Linic, S.; *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, 130.
50. Coiro, V. M.; Manigrasso, M.; Mazza, F.; Pochetti, G.; *Acta Cryst. C* 1987, 43, 850.
51. Macedo, J. L.; Souza, N. B.; *Relatório Final de Iniciação Científica (ProIC)*, Brasília-DF, 2015.

52. Schuchardt, U.; Sercheli, R.; Vargas, R. M.; J. Braz. Chem. Soc. 1998, 9, 199.
53. Sítio do Gold Book IUPAC.
Fonte: <https://goldbook.iupac.org/html/C/C00876.html>, acessado em junho de 2018.
54. Castro, A. M. G.; Complexo Agroindustrial de Biodiesel no Brasil, Embrapa Agroenergia, Brasília-DF, 2010.
55. Sharma, Y. C.; Singh, B.; Upadhyay, S. N.; *Fuel* **2008**, 87, 2355 Bondioli, P.; Bella, L. D.; *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **2005**, 107, 153.
56. Revista Brasileira de Medicina do Trabalho.
Fonte: <http://www.rbmt.org.br/details/211/pt-BR/uso-do-metanol-e-risco-de-exposicao-dos-trabalhadores-de-uma-usina-de-biodiesel>, acesso em janeiro de 2019.
57. Sítio do BiosieselBR. Fonte:
<https://www.biodieselbr.com/noticias/colunistas/suarez/metanol-ou-etanol-consideracoes-20-02-08>, acesso em janeiro de 2019.
58. M. J. Hass, *Fuel Processing Technology*, 86, 2005.
59. Swern, D. "Refining and Bleaching In: SWERN, D." *Baileys Industrial Oil and Fat Products* 4: 253-314, 1982.
60. Haas, Michael J., et al. "A process model to estimate biodiesel production costs." *Bioresource technology* 97.4: 671-678, 2006.
61. OLIVEIRA, J. A. de; LUZ, J. A. M.; FERREIRA, E. E. Grau de saponificação de óleos vegetais na flotação seletiva de apatita de minério carbonático. *Mineração, Ouro Preto*, v.59, n.4, p. 385 – 390, out/dez. 2006.
62. CALLEGARO, A. M. Utilização da borra de soja na terminação de novilhos em confinamento. Dissertação (Mestrado em Zootecnia) – Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2011.