

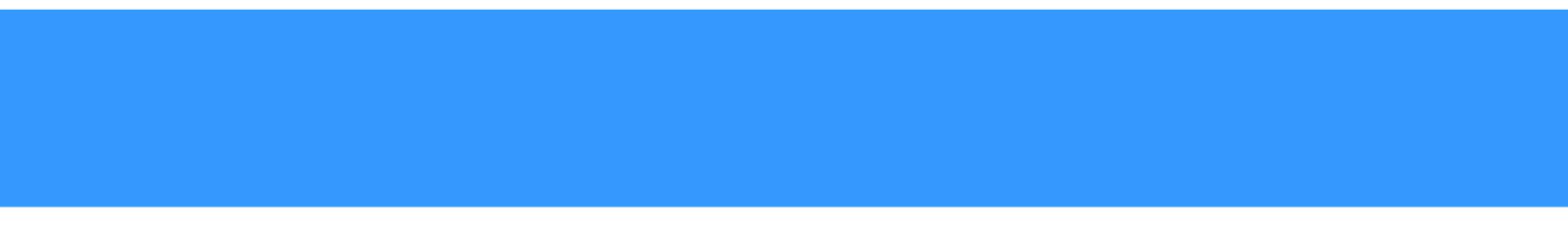


**Universidade de Brasília - UnB
Instituto de Química - IQ
Curso de Química Tecnológica**

**DESENVOLVIMENTO DE NOVA ALTERNATIVA
PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL VIA CATÁLISE
BÁSICA**

**Autor: Kaline Milla da Costa Soares
Orientador: Prof. Dr. Julio Lemos de Macedo**

**Brasília, DF
2016**



Kaline Milla da Costa Soares

**DESENVOLVIMENTO DE NOVA ALTERNATIVA PARA PRODUÇÃO DE
BIODIESEL VIA CATÁLISE BÁSICA**

Monografia submetida ao curso de graduação em Química Tecnológica da Universidade de Brasília, como requisito parcial para obtenção do Título de Bacharel em Química Tecnológica.

Orientador: Prof. Dr. Julio Lemos de Macedo

**Brasília, DF
2016**

CIP – Catalogação Internacional da Publicação*

Soares, Kaline Milla da Costa.

Desenvolvimento de Nova Alternativa Para Produção de Biodiesel Via Catálise Básica / Kaline Milla da Costa Soares. Brasília: UnB, 2016. 41 p: il; 29,5 cm.

Monografia (Graduação) – Universidade de Brasília Instituto de Química, Brasília, 2016. Orientação: Prof. Dr. Julio Lemos de Macedo.

1. Sódio Metálico. 2. Catálise. 3. Biodiesel I. Macedo, Julio Lemos. II. Desenvolvimento de Nova Alternativa Para Produção de Biodiesel Via Catálise Básica.

CDU Classificação

* A ficha catalográfica oficial deverá ser solicitada à Biblioteca pelo aluno após a apresentação.

**Desenvolvimento de Nova Alternativa Para Produção de Biodiesel Via Catálise
Básica**

Kaline Milla da Costa Soares

Monografia submetida como requisito parcial para obtenção do Título de Bacharel em Química Tecnológica do Instituto de Química da Universidade de Brasília, em 06/12/2016, apresentada e aprovada pela banca examinadora abaixo:

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

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

Prof^a. Dr^a. Patrícia Regina Sobral Braga, FGA/UnB
Membro Convidado

Brasília, DF
2016

“All life is an experiment. The more experiments you make the better”.
Ralph Waldo Emerson

RESUMO

Diante do atual cenário energético mundial, novas tecnologias vêm sendo exploradas em busca de novos combustíveis que sejam renováveis, economicamente viáveis e não prejudiciais ao meio ambiente. A atuação dos biocombustíveis no mercado competitivo energético frente aos combustíveis fósseis, apesar de promissora, ainda não está consolidada. A poluição causada principalmente por veículos rodoviários continua aumentando de forma agressiva. Motivado por essas causas, o estudo de biocombustíveis ganhou destaque tanto nas pesquisas acadêmicas como na indústria. Dentre os biocombustíveis, o biodiesel é o mais utilizado e sua rota convencional de produção industrial utiliza metanol como fonte alcoólica, óleo vegetal como fonte de triacilglicerídeos e hidróxido de sódio como catalisador homogêneo básico. Algumas desvantagens referentes ao uso do hidróxido de sódio motivou o presente projeto, que buscou explorar uma rota alternativa via catálise homogênea através da utilização do sódio metálico como catalisador. A principal vantagem do sódio metálico perante o hidróxido de sódio é a diminuição dos custos de produção devido à possibilidade de utilização de óleos de baixo valor agregado como matéria-prima. Além disso, a produção de hidrogênio molecular (H_2) na reação pode levar a uma economia energética no processo. Os resultados apresentados neste trabalho, com 99% de conversão em metanol e etanol, se mostraram promissores, motivando futuras pesquisas na área de biocombustíveis.

Palavras-chave: Biodiesel; sódio metálico; catálise; biocombustíveis.

ABSTRACT

In the current global energy scenario, new technologies have been explored for new, renewable, economically viable and environment friendly fuels. The performance of biofuels in the competitive energy market, although promising, has not yet been consolidated when compare to fossil fuels. The pollution caused mainly by road vehicles continues to increase aggressively. Motivated by these causes, the study of biofuels was highlighted in both academic research and industry. Among biofuels, biodiesel is the most used and its conventional route of industrial production uses methanol as alcoholic source, vegetable oil as triglycerides source and sodium hydroxide as basic homogeneous catalyst. Some disadvantages related to the use of sodium hydroxide motivated the present project, which sought to explore an alternative homogeneous catalysis route through the use of metallic sodium as catalyst. The main advantage of metallic sodium, when compared to sodium hydroxide, is the reduction of production costs due to the possibility of using oils with less aggregate value as raw material. In addition, the production of molecular hydrogen (H_2) in the reaction can lead to energy savings in the process. The results presented in this work are promising, 99% of conversion with methanol and ethanol, motivating future research in the field of biofuels.

Keywords: Biodiesel; metallic sodium; catalysis; biofuels.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Cultura de oleaginosas de cada região brasileira	3
Figura 2. Estutura de ácidos graxos com ligações saturadas e insaturadas.....	6
Figura 3. Esquema da reação geral de transesterificação de um triacilglicerídeo.	9
Figura 4. Esquema da reação geral de esterificação do triacilglicerídeo.....	9
Figura 5. Mecanismo da reação de transesterificação de óleos vegetais com catálise alcalina.	11
Figura 6. Reação de saponificação durante um processo de transesterificação.	11
Figura 7. Mecanismo de transesterificação de óleos vegetais com catálise ácida.	13
Figura 8. Sistema de refluxo utilizado nas reações de transesterificação.	19
Figura 9. Espectro de RMN de ^1H do óleo de soja, os sinais marcados com os símbolos * e ° são relacionados ao TMS e aos grupos CH_3 terminais de cadeias C18:3, respectivamente.	22
Figura 10. Espectro de biodiesel obtido por transesterificação com Na e razão molar 1:6 (óleo:metanol). Os sinais marcados com *, ° e @ estão relacionados ao TMS, grupos CH_3 de cadeias C18:3 e grupos CH_2 de cadeias C18:2, respectivamente.	23
Figura 11. Espectro de biodiesel obtido por transesterificação com Na e razão molar 1:6 (óleo:etanol), os sinais marcados com *, °, @ e # estão relacionados ao TMS, grupos CH_3 de cadeias C18:3, grupos CH_2 de cadeias C18:2 e etanol residual, respectivamente.	23
Figura 12. Biodiesel e glicerina oriundo da reação de transesterificação com metanol na proporção molar de 1:36.....	24
Figura 13. Planta de processos da produção de biodiesel.....	26

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1. Produção do biodiesel de 2005-2014..... 4

Gráfico 2. - Emissões de gases causadores do efeito estufa por tipo de combustível. (a) CO₂, (b) NO_x e (c) material particulado. 16

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Matérias-primas convencionais e não convencionais.....	5
Tabela 2. Composição de ácidos graxos presentes no óleo de soja.....	7
Tabela 3. Valores de conversão das reações de transesterificação de óleo de soja com metanol ou etanol em diferentes razões molares utilizando Na como catalisador.....	24

LISTA DE SIGLAS (ordem alfabética)

AGL's – Ácidos Graxos Livres

BEM - Balanço Energético Nacional

CEPLAC - Comissão Executiva do Plano da Lavoura Cacaueira

EPE - Empresa de Pesquisa e Energia

FAME - Fatty Acid Methyl Esters

INT - Instituto Nacional de Tecnologia

PNPB - Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel

PRÓ-ÓLEO - Plano de Produção de Óleos Vegetais para Fins Energéticos

RMN - Ressonância Magnética Nuclear

TAG - Triacilglicerídeos

SUMÁRIO

RESUMO	v
ABSTRACT	vi
LISTA DE FIGURAS.....	vii
LISTA DE GRÁFICOS.....	viii
LISTA DE TABELAS.....	ix
LISTA DE SIGLAS (ordem alfabética).....	x
SUMÁRIO.....	xi
1. Introdução.....	1
1.1. Histórico	2
1.2. Situação Atual do Biodiesel no Brasil.....	3
1.3. Produção de Biodiesel	5
1.3.1. Matérias-Primas	5
1.3.2. Óleos Vegetais e Gorduras Animais	5
1.3.3. Álcoois	8
1.4. Reações de Transesterificação e Esterificação	8
1.4.1. Catalisadores Convencionais	10
1.4.2. Catalisadores Heterogêneos	13
1.5. Apresentação do Problema.....	14
1.5.1. Objetivos.....	17
2. Metodologia.....	18
2.1. Materiais	18
2.2. Reação de Transesterificação	18
2.3. Caracterização do Biodiesel	19
2.3.1. Identificação das Amostras	19
2.3.2. Análise do Biodiesel.....	19
3. Resultados & Discussão.....	21
3.1. Reações de Transesterificação com Sódio Metálico	21
3.2. Perspectivas de Aplicação Industrial do Sódio Metálico	25
4. Conclusões.....	28
5. Referências.....	29

1. Introdução

A substituição em larga escala de combustíveis derivados do petróleo tem sido estimulada devido ao esgotamento apontado nas fontes de combustíveis fósseis como consequência da alta demanda energética, e também à necessidade em reduzir emissões de gases poluentes contribuintes para mudanças climáticas.^{1,2} Atingindo as esferas social, ambiental e econômica, esse tema passou a ser de extrema importância científica, reforçando então a criação de programas governamentais de incentivo a pesquisas baseados na utilização de fontes renováveis para obtenção de combustíveis alternativos. Essas pesquisas se intensificaram com a primeira crise do petróleo na segunda metade do Século XIX.³

O impulso tecnológico acerca da geração de combustíveis a partir de fontes renováveis gerou o conceito de biocombustível, que é definido pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) como: *“combustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna ou, conforme regulamento, para outro tipo de geração de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustíveis de origem fóssil”*.^{4,5} O biodiesel, um biocombustível gerado a partir de óleos vegetais e gordura animal, atraiu atenção devido suas similaridades funcionais quando comparadas ao diesel convencional. Além disso, pode ser definido como um éster de ácidos graxos de cadeia longa obtido principalmente através da transesterificação de triacilglicerídeos na presença de catalisadores alcalinos e da esterificação de ácidos graxos na presença de catalisadores ácidos.^{4,5}

A principal rota de produção do biodiesel nas indústrias brasileiras ocorre a partir da utilização de um óleo de origem vegetal (óleo de soja em sua maioria), metanol como fonte alcoólica e catálise alcalina homogênea (hidróxido de potássio ou sódio). Neste trabalho, foram investigadas algumas perspectivas do uso de sódio metálico como catalisador alcalino homogêneo em substituição ao hidróxido de sódio para a produção de biodiesel.

1.1. Histórico

Desde 1920, o Instituto Nacional de Tecnologia (INT) já realizava experimentos visando à utilização de fontes renováveis para a fabricação de combustíveis alternativos no Brasil. Na década de 70, juntamente com o INT, se juntaram o Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT) e a Comissão Executiva do Plano da Lavoura Cacaueira (CEPLAC) para desenvolver diversos projetos com essa finalidade.⁶ Pesquisas realizadas nesse mesmo período revelaram um biocombustível feito a partir de óleos vegetais e com propriedades similares ao diesel derivado do petróleo, o biodiesel. As suas fontes de ácidos graxos seriam: grãos de soja, amendoim, girassol, algodão, mamona, palma, dendê e pequi. Porém, em uma época em que a abundância do petróleo resultava em baixos custos do barril, o biodiesel não se mostrou muito atrativo.

Em 1973 se instalou mundialmente a primeira crise do petróleo, que resultou no aumento do seu custo. Assim, o quadro de dependência mundial do petróleo como fonte energética ficou explícito, trazendo à tona uma discussão tardia acerca de fontes alternativas que poderiam substituí-lo. Esse cenário incitou cientistas e governos ao desenvolvimento de programas de incentivo à produção de combustíveis alternativos. No Brasil, por exemplo, foi lançado 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. A expectativa era adicionar até 30% de óleo vegetal no óleo diesel, com a perspectiva de que em longo prazo houvesse a substituição total do óleo diesel pelo óleo vegetal.⁷ Porém, os altos custos de produção não permitiram o sucesso do programa e o uso em escala comercial.⁸

Partindo de um ponto de vista político e programático, em 2003 o governo brasileiro reconsiderou a importância da produção do biodiesel e reestabeleceu seu apoio para viabilizá-la economicamente, ambientalmente e socialmente.⁹ Logo após, em 2004, o Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB) foi lançado, tendo por objetivo em sua fase inicial, inserir o biodiesel na matriz energética brasileira, com ênfase na inclusão social e no 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.¹⁰ A iniciativa privada elevou o seu interesse em investir na cadeia produtiva do biodiesel com o lançamento do PNPB,

por meio de laboratórios, pesquisas, distribuição e até mesmo na produção de matérias-primas, frente aos índices promissores do programa.¹⁰

As pesquisas e o desenvolvimento da tecnologia da produção de biodiesel no Brasil começaram a ser ajustados de acordo com o tipo de cultura de oleaginosas de cada região representadas na Figura 1. Na região Norte, a fonte mais usada é dendê; na região Nordeste as principais são mamona, amendoim, pinhão-manso e algodão; na região Centro-Oeste e Sudeste predominam mamona, soja, algodão e girassol; e no Sul, soja, algodão, girassol e canola.¹¹ A soja e a mamona têm sido as principais oleaginosas apoiadas pelo Governo Brasileiro, tornando-as matérias-primas fundamentais para diversos estudos na área de biodiesel.

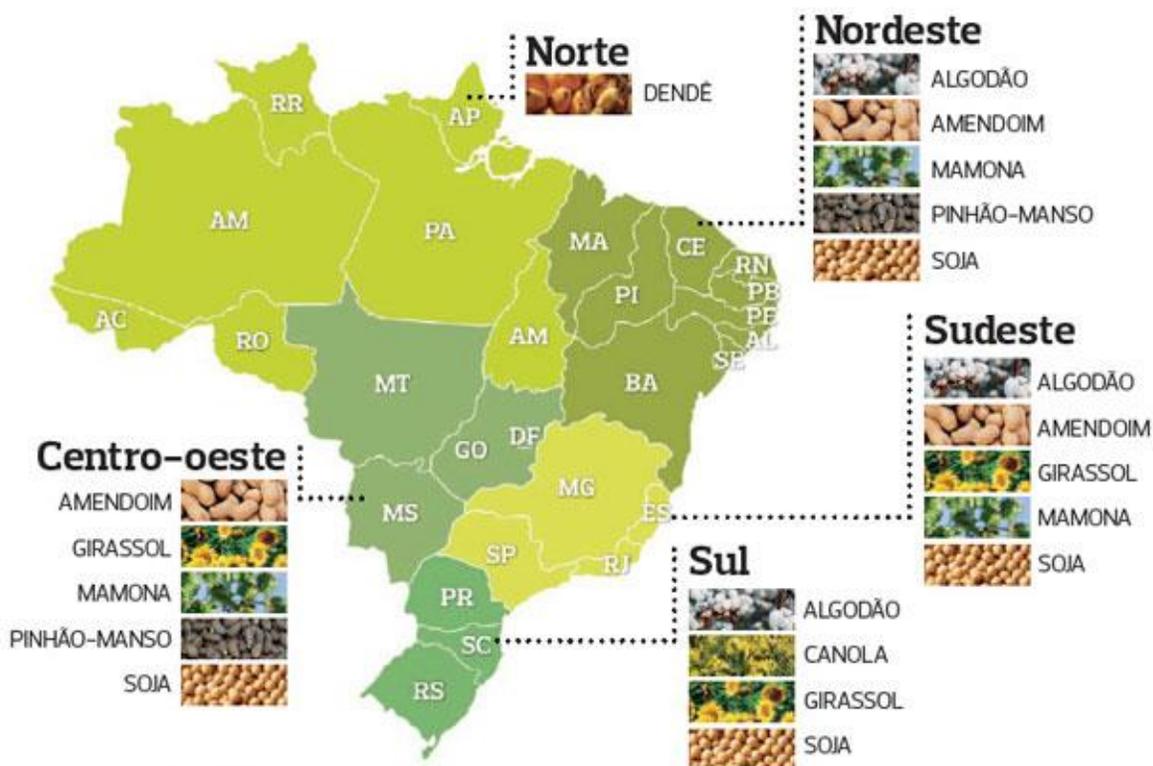


Figura 1. Cultura de oleaginosas de cada região brasileira.¹²

1.2. Situação Atual do Biodiesel no Brasil

O atual cenário energético brasileiro tem ganhado reconhecimento mundial em consequência das matrizes energéticas alternativas e renováveis disponíveis no país, bem como o desenvolvimento tecnológico, fatores que contribuem para um futuro

promissor de controle no âmbito energético. Devido ao aumento constante na demanda de combustíveis, expansão da frota veicular brasileira e a expectativa de aumento gradativo na quantidade de biodiesel adicionada ao diesel convencional, a produção, e consequente o consumo, do biodiesel no Brasil elevam as expectativas acerca do crescimento desse biocombustível no mercado.¹³

Segundo o relatório final do Balanço Energético Nacional – BEN - de 2015, o montante de biodiesel produzido no Brasil atingiu 3.419.838 m³ no ano de 2014, representando um aumento de mais de 17%, quando comparado ao ano anterior. O Gráfico 1 ilustra um crescente aumento no que diz respeito à produção de biodiesel de 2005 até o ano de 2014, confirmando um mercado próspero para esse combustível renovável.¹⁴

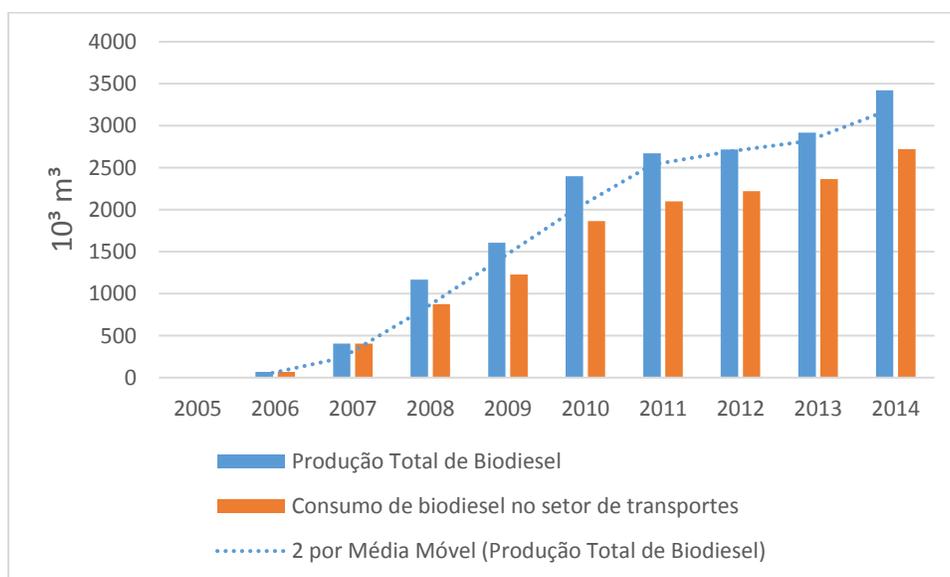


Gráfico 1. Produção do biodiesel de 2005-2014.¹⁴

Estudos projetam que em 2050 a produção brasileira possa aumentar de 260 a 378%, tendo por base a produção de aproximadamente 3,4 bilhões de litros em 2014.¹⁵ Ainda de acordo com a nota técnica DEA 13/14 da Empresa de Pesquisa e Energia (EPE), a capacidade instalada de produção de biodiesel no Brasil é de cerca de 8,2 bilhões de litros. Em termos práticos, isso significa que a capacidade produtiva pode não acompanhar o crescimento da produção do biodiesel, assegurando a relevância de

investimentos neste mercado. O percentual de biodiesel adicionado obrigatoriamente ao diesel convencional cresceu para 7% em novembro de 2014, conforme LEI Nº 13.033, DE 24.9.2014 - DOU 25.9.2014.¹⁴⁴

1.3. Produção de Biodiesel

1.3.1. Matérias-Primas

Grande parte dos custos na produção de biodiesel é em decorrência da matéria-prima utilizada, sendo custo e disponibilidade fatores primordiais no momento da escolha. As matérias-primas convencionais e não convencionais foram descritas na Tabela 1. Estão incluídos óleos comestíveis, óleos não comestíveis, óleos silvestres, óleos de cozinha usados e gorduras animais. Os óleos vegetais mais utilizados são o de canola, girassol, colza, caroço de algodão, palma, soja, linhaça, oliva, coco e mamona.¹⁶

Tabela 1. Matérias-primas convencionais e não convencionais.

Matéria-prima convencional		Matéria-prima não convencional
Palma	Soja	Banha de porco
Pequi	Colza	Sebo
Farelo de arroz	Canola	Cama aviária
Gergelim	Babaçu	Óleo de peixe
Girassol	Mamona	Bactéria
Coco	Caroço de algodão	Microalga
Oliva	Linhaça	Fungo
Óleo de cozinha usado	Amendoim	Alga

1.3.2. Óleos Vegetais e Gorduras Animais

Os óleos e gorduras são compostos de carbono, oxigênio e hidrogênio. Estruturalmente, se assemelham quanto à presença de triacilglicerídeos de ácidos graxos nas suas moléculas e, se diferenciam no tipo e distribuição desses elementos quando combinados com o glicerol.¹⁷ Os triacilglicerídeos são ésteres formados por um tri-álcool (o glicerol) e três moléculas de ácidos graxos. São insolúveis na água, mas solúveis em solventes orgânicos como o benzeno, éter de petróleo e clorofórmio. Os ácidos graxos, em sua maioria, são os componentes em abundância para qualquer óleo

ou gordura. Em geral, eles não estão presentes como ácidos graxos livres (AGL's) e quando estão nesta forma livre, encontram-se em pequenas quantidades.¹⁷

As propriedades físicas e químicas das matérias graxas são determinadas pela natureza dos ácidos graxos que as constituem. A proporção de grupos acila saturados e insaturados presentes nos triacilglicerídeos é o que diferencia os óleos (líquidos) das gorduras (sólidas). Os óleos, líquidos a temperatura ambiente, são constituídos em maior proporção por triacilglicerídeos formado em maior quantidade por ácidos graxos insaturados e as gorduras, sólidas a temperatura ambiente, são constituídos em maior proporção por triacilglicerídeos formado em maior quantidade por ácidos graxos saturados.¹⁸ O estado físico é relacionado ao empacotamento da estrutura da molécula, que pode permitir uma maior ou menor interação intermolecular. A Figura 2 demonstra como essas estruturas influenciam na interação entre moléculas, sendo eles: ácidos: **1** - palmítico (16:0), **2** - esteárico (18:0), **3** - oléico (18:1) e **4** - linoléico (18:2). Moléculas com ligações insaturadas não permitem o mesmo arranjo que moléculas com ligações saturadas atingem, sendo assim permanecem em um estado físico mais maleável (líquido).

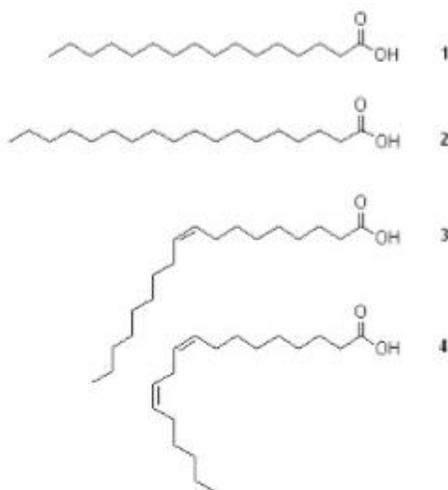


Figura 2. Estrutura de ácidos graxos com ligações saturadas e insaturadas.¹⁷

Cerca de 90% dos óleos vegetais produzidos no mundo são formados por triacilglicerídeos de ácidos graxos de cadeia longa, que varia de 16 a 20 átomos de

carbono, tendo como principais constituintes os ácidos palmítico, esteárico, oléico e linoléico.¹⁹

O alto teor de ácidos graxos saturados em gorduras animais acaba por acarretar propriedades indesejáveis para o biodiesel. No entanto, o biodiesel obtido por esse tipo de fonte apresenta maior poder calorífico e número de cetano.²¹ O óleo de soja tem sua composição média centrada em cinco ácidos graxos principais: palmítico, esteárico, oleico, linoleico e linolênico representados na Tabela 2.¹⁹ Esses ácidos graxos representam mais de 95% do teor de ácidos graxos do óleo de soja. Tal característica não possui muitas variações para grande parte dos óleos comerciais disponíveis no mercado.¹⁷

Tabela 2. Composição de ácidos graxos presentes no óleo de soja.

Número de carbonos ^a	Ácido graxo	Concentração (%)
C12:0	láurico	0,1 (máx.)
C14:0	mirístico	0,2 (máx.)
C16:0	palmítico	9,9 – 12,2
C16:1 (9)	palmitoléico	traços – 0,2
C18:0	esteárico	3 – 5,4
C18:1 (9)	oléico	17,7 – 26
C18:2 (9,12)	linoleico	49,7 – 56,9
C18:3 (9,12,15)	linolênico	5,5 – 9,5
C20:0	araquídico	0,2 – 0,5
C20:1 (5)	gadoléico	0,1 – 0,3
C22:0	behênico	0,3 – 0,7
C22:1	erúcico	0,3 (máx.)
C24:0	lignocérico	0,4 (máx.)

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

Atualmente, a Alemanha, os Estados Unidos e o Brasil são os principais produtores de biodiesel no cenário mundial. No contexto brasileiro, das duas matérias-

prima mais utilizadas para a produção desse biocombustível se destaca a soja seguida do sebo bovino, com 69,2% e 17,0%, respectivamente.^{16,17}

1.3.3. Álcoois

Para a reação de transesterificação, vários álcoois de cadeia química curta podem ser utilizados. Metanol, etanol, propanol e butanol são alguns exemplos que representam essa classe, sendo o metanol e o etanol os álcoois mais utilizados para a produção de biodiesel. O metanol se destaca com sua cadeia mais curta (tornando-o mais reativo), além de ser mais barato quando comparado aos outros álcoois, ter sua recuperação na rota produtiva menos onerosa e por estar mais adaptado ao uso no maquinário importado das usinas brasileiras.²²

O metanol é obtido quase que em sua totalidade por fontes minerais.²³ Acredita-se que cerca de 95% do biodiesel produzido no Brasil utiliza a rota metílica.²² O etanol tem sido reportado na literatura para a produção de biodiesel em escalas laboratoriais, uma vez que sua utilização em grande escala pela indústria ainda não está bem fundamentada.¹² Além disso, a transesterificação etílica é mais complexa do que a metílica devido ao aumento da cadeia carbônica do álcool.¹⁷

1.4. Reações de Transesterificação e Esterificação

Mundialmente, a produção de biodiesel é realizada a partir da transesterificação de triacilglicerídeos provenientes de óleos vegetais ou gorduras animais com um álcool (geralmente metanol) na presença de um catalisador alcalino, onde há a formação de ésteres, constituintes do biodiesel, e do glicerol, um líquido incolor de alta viscosidade que possui diversas aplicações.²⁵ A reação de transesterificação é um processo reversível em que o equilíbrio depende da reatividade e da relação molar entre os reagentes. Outros fatores que influenciam são a agitação da mistura, a temperatura em que a reação é conduzida e o tempo de reação.²⁵

Estequiometricamente, a partir de um mol de triacilglicerídeo são obtidos três mols de ésteres, vide Figura 3.

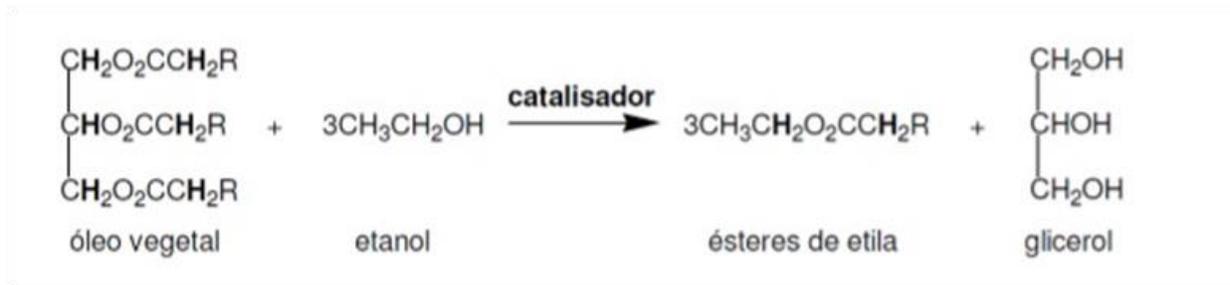


Figura 3. Esquema da reação geral de transesterificação de um triacilglicerídeo.

Com uma gama abrangente de tipos de óleos com diferentes proporções de água e AGL's que podem ser utilizados na produção, expandem-se as opções de vias reacionais a serem exploradas, principalmente no que se diz respeito ao uso de catalisadores. Reações indesejadas de saponificação diminuem o rendimento e eficiência da transesterificação. Em um processo satisfatório, a matéria-prima deverá conter no máximo 5% de AGL's, parâmetro relacionado à acidez do óleo.

Por sua vez, a reação de esterificação se torna atraente do ponto de vista tecnológico como uma rota de operação para matérias-primas com acidez elevada.²⁶ Assim, possibilita a utilização de matérias-prima com baixo valor agregado como resíduos, óleos brutos, borras ácidas e óleos usados em frituras, que possuem AGL's em grande quantidade.

A reação ocorre a partir dos AGL's com um álcool na presença de um catalisador, gerando ésteres (biodiesel) e água. Estequiometricamente, um mol de ácido graxo e um mol de álcool formam um mol de éster e um de água, como mostra a Figura 4. A reação é reversível, sendo o ácido um catalisador tanto para a esterificação como para a hidrólise do éster. Portanto, o deslocamento da reação no sentido da produção do éster depende do ajuste de variáveis como aquecimento e proporção entre os reagentes.²⁶



Figura 4. Esquema da reação geral de esterificação do triacilglicerídeo.

1.4.1. Catalisadores Convencionais

Os catalisadores são utilizados para acelerar a velocidade de reação e para obter produtos de melhor qualidade. Os processos ocorrem na presença de catalisadores homogêneos ou heterogêneos, tanto ácidos quanto básicos. A escolha da rota catalítica depende do tipo de matéria-prima a ser utilizada no meio reacional.

1.4.1.1. Catálise Alcalina

Na catálise alcalina, as bases mais utilizadas são os hidróxidos e os metóxidos de sódio e de potássio. Os catalisadores alcalinos são bem visados por conseguirem aumentar a velocidade de formação em condições moderadas de temperatura e pressão. Porém, reações paralelas de saponificação diminuem sua eficiência. Um importante fator para a utilização de catálise alcalina é o teor de AGL's presentes na matéria-prima. A formação de sabão pode ocorrer de duas maneiras: pela neutralização de ácidos graxos livres e/ou pela hidrólise de triacilglicerídeos.¹⁶ Normalmente, o rendimento da reação é reduzido pela formação de emulsões causada pela produção de sabão, de modo que a catálise alcalina requer matérias-primas com alto teor de pureza.^{17,27,28}

Os triacilglicerídeos são ésteres de ácidos graxos, cuja reação característica é a substituição nucleofílica acílica. Na transesterificação, um éster é transformado em outro através da substituição do grupo alcóxila. Para a produção do biodiesel pela catálise alcalina, os ésteres são os triacilglicerídeos e o nucleófilo é um alcóxido. O mecanismo dessa reação (Figura 5) passa pelas seguintes etapas: (1) formação do alcóxido, (2) adição do nucleófilo, (3) eliminação do grupo de saída e (4) regeneração do catalisador. Nesse mecanismo, o metanol e o catalisador se encontram em um equilíbrio ácido-base e a desprotonação do álcool forma um ânion alcóxido. Esse ânion por sua vez, ataca o carbono de um dos grupos acila do triacilglicerídeo, gerando um intermediário tetraédrico. Então, a base conjugada do glicerol é eliminada formando um éster metílico. Por fim, o catalisador é regenerado e o diacilglicerídeo é formado. O diglicerídeo pode reagir em um segundo ciclo e formar mais uma molécula do éster metílico e o monoglicerídeo, que, por sua vez, sofre nova transesterificação fornecendo uma nova molécula do éster e o glicerol.¹⁷

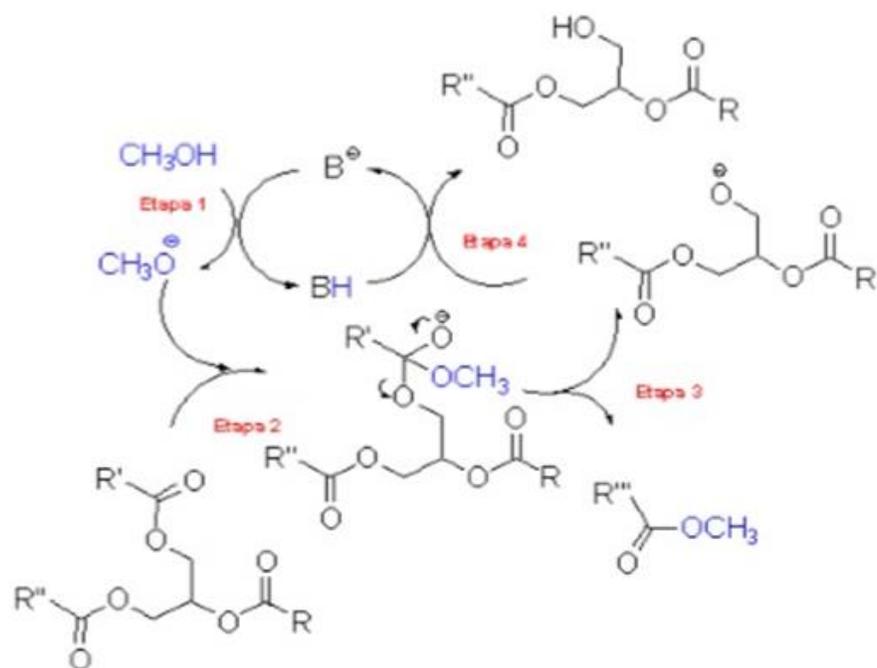


Figura 5. Mecanismo da reação de transesterificação de óleos vegetais com catálise alcalina.¹⁷

Vale ressaltar que a reação de um hidróxido alcalino com o álcool leva à formação de água e, conseqüentemente poderá levar à hidrólise de ésteres e formação de sabão, como mostra a Figura 6. Esta saponificação indesejável reduz o rendimento do éster e dificulta consideravelmente a recuperação do glicerol devido à formação de emulsão. Além disso, o consumo do catalisador reduz a eficiência da reação gerando dificuldades de purificação e perdas de rendimento. Portanto, para uma transesterificação catalisada por bases, ambos os óleos ou gorduras e álcool devem ser isentos de água.²⁹

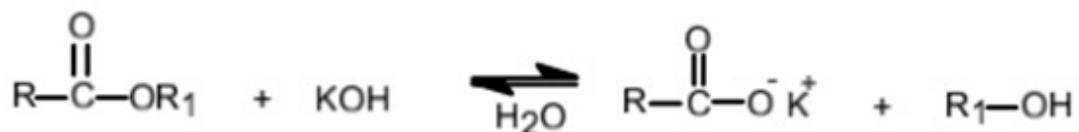


Figura 6. Reação de saponificação durante um processo de transesterificação.

1.4.1.2. Catálise Ácida

Diferentemente da catálise básica, na catálise ácida condições extremas são necessárias para que a reação ocorra, sendo que a eficiência da reação apresenta baixos rendimentos quando comparada ao processo alcalino. Além disso, resíduos do catalisador ácido no biodiesel podem causar problemas de corrosão no motor e também ocasionar a degradação de ésteres graxos insaturados, promovendo adições eletrofílicas sobre as ligações duplas.²⁷

A catálise ácida, por outro lado, tem a vantagem de esterificar os ácidos graxos livres e de não formar sabões, o que aumenta o rendimento da reação e facilita a separação e purificação das fases biodiesel e glicerol.^{27,28} Como catalisadores, podem ser usados diferentes ácidos de Brønsted, tais como, ácido sulfúrico, fosfórico, sulfônico e clorídrico. Em adição, ácidos de Lewis também têm sido usados como alternativa a ácidos de Brønsted.^{30,12}

Na catálise ácida, Figura 7, a baixa reatividade do nucleófilo, isto é, o álcool, é compensada na primeira etapa através da ativação da carbonila por efeito do catalisador, sendo que a adição do álcool sobre a carbonila ocorre em seguida. No intermediário tetraédrico, uma transferência de hidrogênio prepara o grupo de saída. Por fim, o éster graxo é formado pela eliminação de um diacilglicerídeo, completando a substituição acídica, gerando um equilíbrio ácido-base que restaura o catalisador. Como na catálise básica, o diacilglicerídeo sofre mais duas substituições consecutivas, fornecendo duas unidades adicionais do éster graxo.³⁰

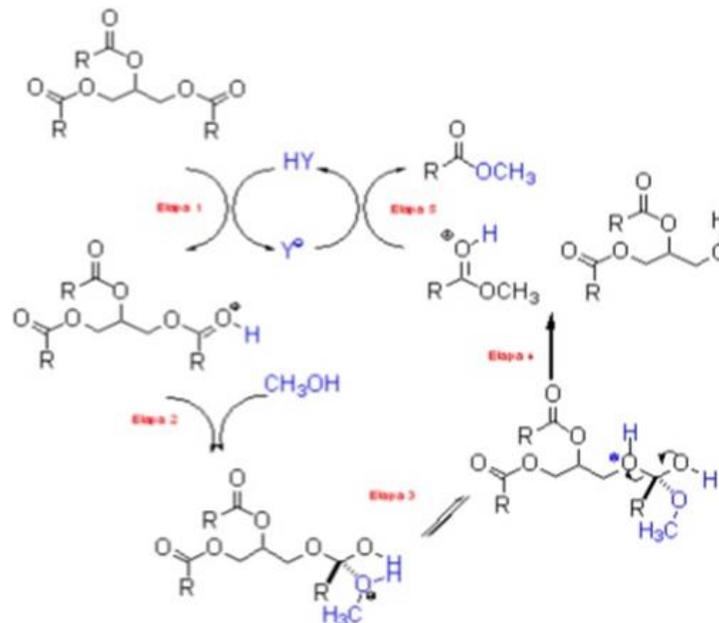


Figura 7. Mecanismo de transesterificação de óleos vegetais com catálise ácida.

1.4.2. Catalisadores Heterogêneos

Os catalisadores aparecem na indústria como uma variedade de bases fortes homogêneas, como NaOH e KOH, com pequenas diferenças na conversão de triacilglicerídeos.¹⁷ A catálise homogênea mostra um bom rendimento na reação de transesterificação quando o teor de AGL's é baixo.²³ A aplicação dessa rota catalítica também possui outras desvantagens, tais como elevados gastos com a neutralização do catalisador homogêneo na mistura reacional, a geração de grandes quantidades de água residual utilizada nos processos de lavagem e a formação de produtos não desejados.²³

Embora a utilização de catalisadores heterogêneos não tenha seu uso disseminado para a produção de biodiesel, a literatura reporta a viabilidade desse tipo de rota catalítica para superar as desvantagens apresentadas pela catálise homogênea.¹⁷ Catalisadores heterogêneos são promissores na reação de transesterificação tanto de óleos vegetais como de gorduras animais com teores altos de AGL's.²³

Essa rota catalítica ainda evita reações indesejadas de saponificação e facilita a separação do catalisador dos demais produtos reacionais. O glicerol produzido via catálise heterogênea possui grau de pureza de aproximadamente 98%, enquanto que o processo via catálise homogênea produz um grau de pureza de cerca de 80%.¹⁷ Além

de todos esses benefícios, esse tipo de catálise pode ser empregada em processos contínuos de produção, no qual o catalisador é regenerado e posteriormente reutilizado.¹⁷ Catalisadores heterogêneos são ambientalmente corretos sob esse aspecto de reutilização, fazendo com que essa rota seja uma alternativa interessante à catalise homogênea.²³

1.5. Apresentação do Problema

A preocupação acerca da substituição de combustíveis fósseis por combustíveis limpos gerados de fontes alternativas está presente nas pesquisas acadêmicas em um âmbito mundial. O futuro incerto das reservas de petróleo e os conflitos geopolíticos gerados pela dependência dele, bem como as questões ambientais relacionadas ao seu uso, são motivos mais do que suficientes para tornar a pesquisa de biocombustíveis numa área importante e transformar os bicombustíveis em uma matriz energética mundial, superando a dependência de fontes poluentes.

Nessa corrida pelo desenvolvimento de biocombustíveis, o cenário brasileiro é favorecido frente a outros países devido à disponibilidade de matéria-prima encontrada em solo nacional, porém a falta de investimento e recursos financeiros resulta em um quadro onde há muito ainda a ser desenvolvido, apesar do reconhecimento da crescente demanda anual. Mais de 40% do montante de energia secundária no Brasil foi consumida pelo setor de transporte em 2015.¹⁴ Esses estudos apontam que o diesel convencional é o maior vilão dentre os combustíveis, do ponto de vista ambiental, devido à ineficiência dos motores e à alta quantidade de emissão de gases prejudiciais ao meio ambiente.¹⁴

Transportes rodoviários são os maiores consumidores de diesel e, portanto, os protagonistas na emissão de gases poluentes em âmbito nacional.³² O Gráfico 2 mostra a contribuição de cada combustível nas emissões de CO₂ (a), NO_x (b) e material particulado (c) no ano de 2009 e a previsão para 2020. É possível observar que o uso do óleo diesel é responsável pela emissão de boa parte do CO₂ para a atmosfera, cerca de 53% em 2009, seguido da gasolina e etanol hidratado, com contribuições de 26 e 12%, respectivamente. No que diz respeito aos óxidos de nitrogênio, o diesel foi responsável por 88% das emissões de NO_x e a gasolina obteve pequena contribuição, cerca de 8%

no ano de 2009. Quase que a totalidade de emissões de material particulado foi causada pelo uso de óleo diesel no mesmo ano.³²

Com esse estudo, o Ministério do Meio Ambiente (MMA) mostrou que a participação do biodiesel no contexto energético é urgente, tendo em vista os danos irreversíveis causados ao meio ambiente. Com o alto potencial agregado a esse biocombustível, rotas de produção não convencionais e limpas são o foco de pesquisadores que visam à viabilidade, o quanto antes, de uma maior, ou completa, utilização na matriz energética.

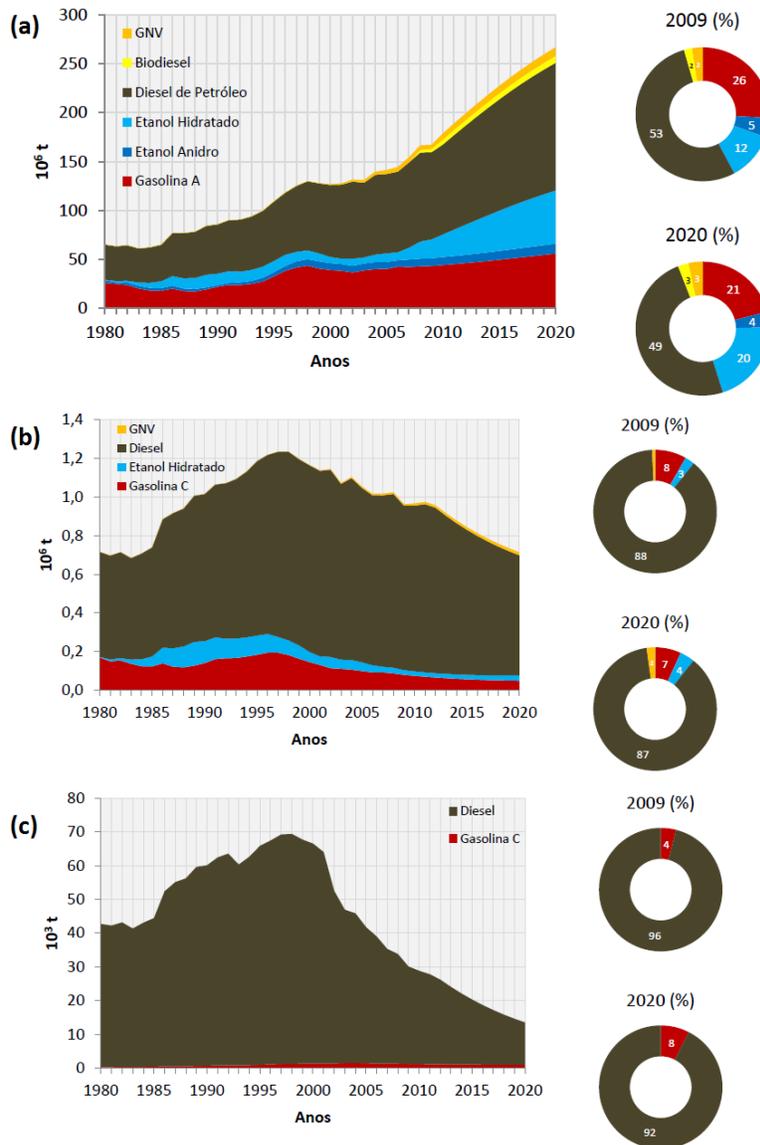


Gráfico 2. - Emissões de gases causadores do efeito estufa por tipo de combustível.
(a) CO₂, **(b)** NO_x e **(c)** material particulado.³²

1.5.1. Objetivos

Tendo em vista os motivos expostos neste trabalho, sabe-se que há uma grande expectativa para o desenvolvimento de rotas catalíticas viáveis para a produção de biodiesel em escala industrial. Assim, aqui é apresentada uma alternativa para a produção de biodiesel via catálise homogênea básica com sódio metálico. Dentre os objetivos específicos da reação catalisada com sódio metálico destacam-se:

- (a) estudo da influência da razão molar óleo:álcool nas proporções (1:6, 1:9, 1:15 e 1:30) na obtenção de uma melhor conversão e melhores condições de purificação do biodiesel. Nesta etapa também foram avaliados os efeitos do tipo de álcool (metanol e etanol);
- (b) estudo da viabilidade da aplicação do catalisador na produção industrial de biodiesel através de simulações em escala industrial.

2. Metodologia

2.1. Materiais

- Etanol, CH₃CH₂OH, pureza ≥ 95%, NEON;
- Metanol, CH₃OH, pureza ≥ 99,8%, CINÉTICA;
- Óleo de soja refinado comercial, Soya™ ou Liza™;
- Peneira molecular 3A, SIGMA-ALDRICH;
- Sódio metálico, Na, pureza ≥ 99%, SIGMA-ALDRICH.

A peneira molecular 3A foi seca a 200 °C por 4 h e os alcoóis (metanol e etanol) foram tratados com a peneira molecular 3A seca por 24 h. Todos os outros materiais foram utilizados como fornecidos.

2.2. Reação de Transesterificação

Inicialmente, foram pesados 10 g de óleo de soja em uma balança semi-analítica e o volume de álcool foi medido com uma seringa de 10 mL para obter os valores desejados de razão molar óleo:álcool (1:6, 1:9, 1:15 e 1:36). Em seguida, os reagentes foram transferidos para uma câmara seca com N₂, onde 0,1 g de sódio metálico (1% da massa do óleo) foi pesado em uma balança semi-analítica. Após esta etapa, o Na pesado foi adicionado a um balão de fundo redondo contendo o álcool e, após sua completa solubilização, adicionou-se o óleo de soja. O balão de fundo redondo foi adicionado a um sistema de refluxo (Figura 8) e mantido sob agitação constante por 30 min a uma temperatura de 70 °C para o metanol e de 80 °C para o etanol. Após a reação, o conteúdo do balão foi transferido para um funil de separação até a formação de duas fases. A fase inferior, contendo principalmente glicerol, foi removida e a parte de cima, biodiesel e álcool, foi lavada três vezes com uma solução aquosa de NaCl (10%, m/m) para remoção do álcool e resíduo de glicerol. Após esta etapa, utilizou-se peneira molecular 3A seca no biodiesel para retirar água do processo de lavagem. Para finalizar, eventuais resíduos de álcool nas amostras de biodiesel foram removidos com um roto-evaporador.



Figura 8. Sistema de refluxo utilizado nas reações de transesterificação.

2.3. Caracterização do Biodiesel

2.3.1. Identificação das Amostras

- BM1-6: biodiesel obtido com metanol na razão molar 1:6.
- BM1-9: biodiesel obtido com metanol na razão molar 1:9.
- BM1-15: biodiesel obtido com metanol na razão molar 1:15.
- BM1-36: biodiesel obtido com metanol na razão molar 1:36.
- BE1-6: biodiesel obtido com etanol na razão molar 1:6.
- BE1-9: biodiesel obtido com etanol na razão molar 1:9.
- BE1-15: biodiesel obtido com etanol na razão molar 1:15.
- BE1-36: biodiesel obtido com etanol na razão molar 1:36.

2.3.2. Análise do Biodiesel

As amostras de biodiesel foram analisadas por RMN de ^1H em um equipamento da Varian de 300 MHz, modelo Mercury Plus, com duração de pulso de $4,9 \mu\text{s}$ ($\pi/4$), intervalo entre pulsos de 1,36 s e 16 varreduras. O solvente utilizado foi clorofórmio

deuterado e os espectros foram referenciados com tetrametilsilano (TMS). O cálculo da conversão dos triacilglicerídeos (TAG) em ésteres de metila (%C_{ME}) ou etila a (%C_{EE}) foi realizado de acordo com as equações propostas por Knothe³³ e Ghesti e colaboradores³⁴, respectivamente:

$$\%C_{ME} = 100\left(\frac{4I_{ME}}{4I_{ME}+9I_{TAG}}\right) \quad (\text{Equação 1})$$

onde I_{TAG} = integração dos hidrogênios metilênicos do grupo gliceril entre 4,10 e 4,35 ppm e I_{ME} = integração dos hidrogênios do grupo $-OCH_3$ entre 3,60 e 3,70 ppm. Os números 4 e 9 estão relacionados aos 4 hidrogênios metilênicos do grupo gliceril e com os 3 grupos $-OCH_3$ gerados de uma molécula de TAG, respectivamente.

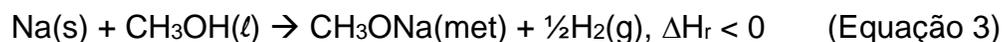
$$\%C_{EE} = 100\left(\frac{4(I_{TAG+EE} - I_{TAG})}{4(I_{TAG+EE} - I_{TAG}) + 6(2I_{TAG})}\right) \quad (\text{Equação 2})$$

onde I_{EE} = integração dos hidrogênios metilênicos do grupo $-OCH_2CH_3$ entre 4,10 e 4,20 ppm. Os números 4 e 6 estão relacionados com os hidrogênios metilênicos do grupo gliceril e dos três grupos $-OCH_2CH_3$ formados, respectivamente.

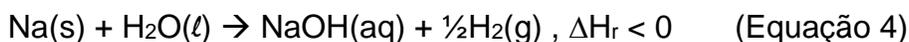
3. Resultados & Discussão

3.1. Reações de Transesterificação com Sódio Metálico

Quando o sódio metálico (Na) entra em contato com uma solução alcoólica, formam-se alcóxidos de sódio e é liberado hidrogênio molecular (H₂), conforme Equação 3:



Os alcóxidos apresentam características básicas e podem atuar como catalisadores nas reações de transesterificação. Além disso, o sódio metálico também pode reagir com moléculas de água presentes em óleos de baixa qualidade para gerar hidróxido de sódio e liberar H₂ conforme Equação 4:



Com base na sua capacidade de gerar espécies ativas em solução a partir da reatividade em álcool e água, a rota alternativa com sódio metálico foi estudada a fim de determinar suas vantagens e desvantagens na produção de biodiesel. Em teoria, como a reação de oxirredução resultante da interação do sódio metálico com o álcool ou a água é um processo exotérmico, a energia liberada pelo sistema poderia ser utilizada na reação de transesterificação.³⁵ Em adição, o H₂ liberado também poderia ser utilizado para fornecer energia ou, em uma segunda etapa, para reduzir as insaturações presentes nas cadeias carbônicas dos TAG's. Dos ácidos graxos presentes nos TAGs do óleo de soja, 85% apresentam insaturações.³⁶ Os ácidos graxos saturados são mais resistentes à oxidação do ar em condições ambientes, permitindo assim sua estabilidade durante longos períodos de armazenamento.³⁷

A Figura 9 exibiu o espectro de RMN de ¹H do óleo de soja e a identificação dos átomos de hidrogênio presentes em uma molécula de TAG teórica, ou seja, a molécula foi construída levando-se em consideração apenas os AGL's de maior concentração no óleo vegetal (ácido oleico, linoleico e palmítico).^{36,38,39} Os sinais destacados na Figura 9 estão relacionados ao duplo duplete dos hidrogênios metilênicos do grupo gliceril.

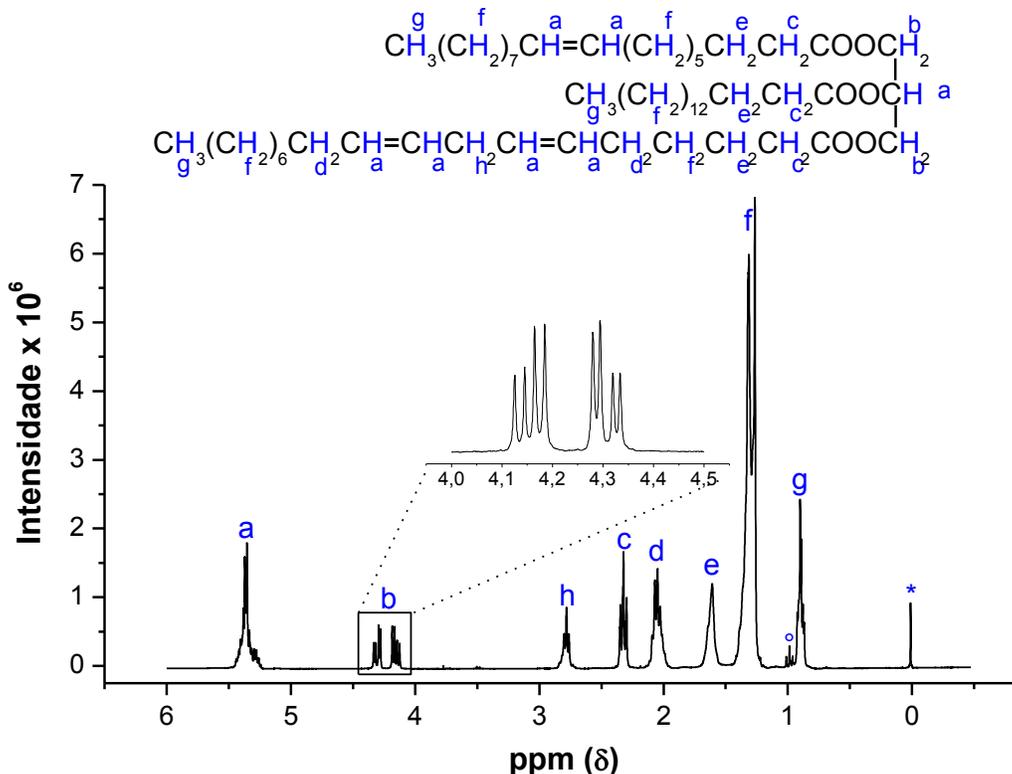


Figura 9. Espectro de RMN de ^1H do óleo de soja, os sinais marcados com os símbolos * e ° são relacionados ao TMS e aos grupos CH_3 terminais de cadeias C18:3, respectivamente.

As Figuras 10 e 11 mostraram os espectros de RMN de ^1H das amostras BM1-6 e BE1-6, respectivamente. Em ambos os espectros foi possível observar o desaparecimento do duplo duplete referente ao óleo de soja (marcado com ψ nas Figuras 10 e 11) e o aparecimento dos sinais hidrogênicos dos ésteres de metila e de etila. O mesmo padrão foi observado nos espectros das reações com razões molares 1:9, 1:15 e 1:36 com metanol e etanol. Os cálculos de conversão realizados para as reações com variação da razão molar mostraram valores iguais ou superiores a 99,9%, vide Tabela 3. A Figura 12 mostra como exemplo a separação do biodiesel e da glicerina na proporção 1:36 com metanol, evidenciando que a separação das fases ocorre com facilidade mesmo com excesso de álcool. O mesmo foi observado para as outras razões molares, independentemente do álcool utilizado.

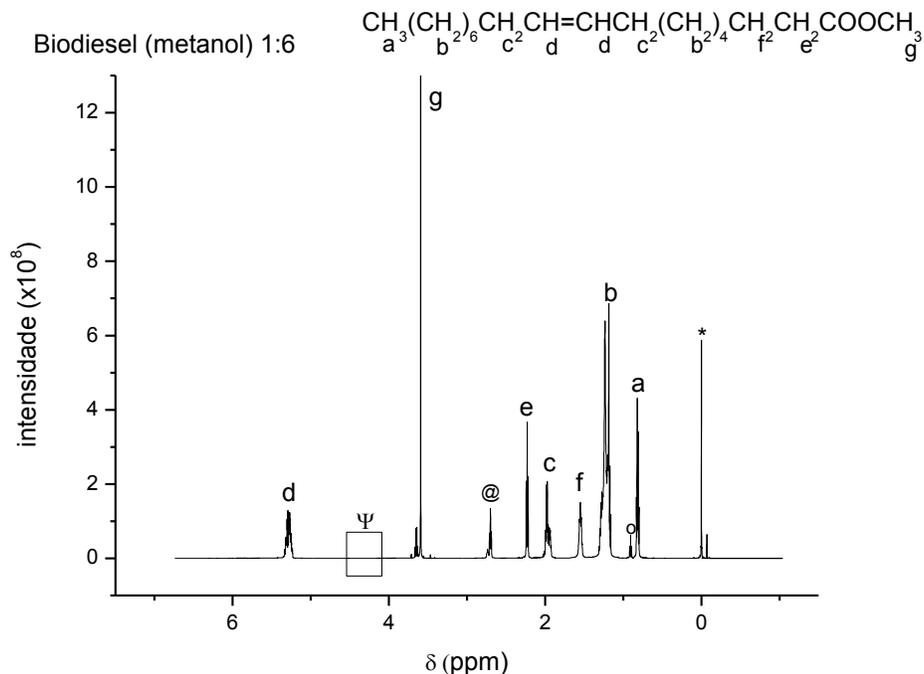


Figura 10. Espectro de biodiesel obtido por transesterificação com Na e razão molar 1:6 (óleo:metanol). Os sinais marcados com *, ° e @ estão relacionados ao TMS, grupos CH_3 de cadeias C18:3 e grupos CH_2 de cadeias C18:2, respectivamente.

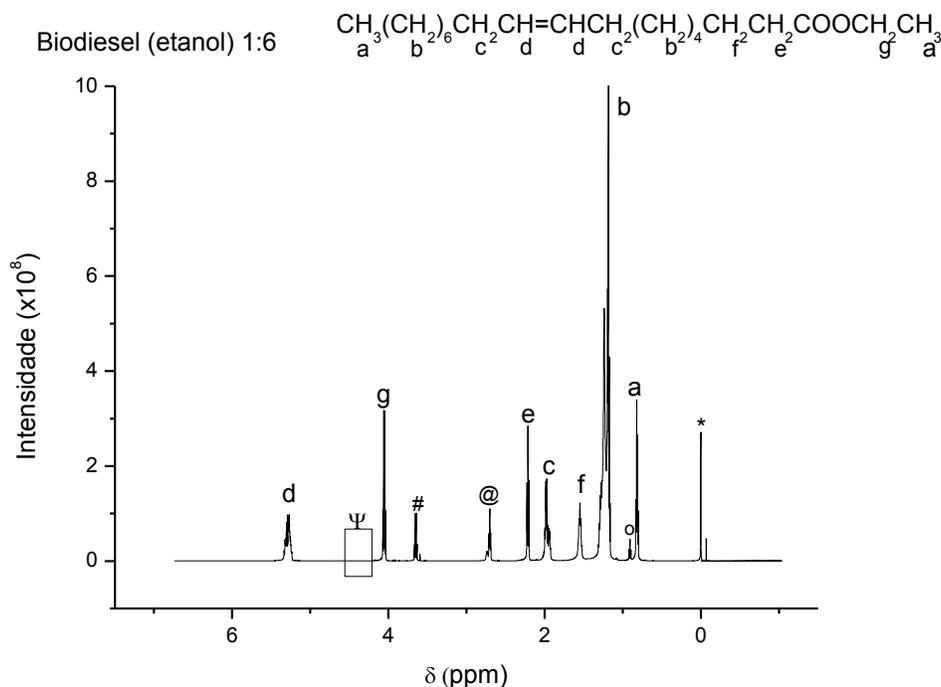


Figura 11. Espectro de biodiesel obtido por transesterificação com Na e razão molar 1:6 (óleo:etanol), os sinais marcados com *, °, @ e # estão relacionados ao TMS, grupos CH_3 de cadeias C18:3, grupos CH_2 de cadeias C18:2 e etanol residual, respectivamente.

Tabela 3. Valores de conversão das reações de transesterificação de óleo de soja com metanol ou etanol em diferentes razões molares utilizando Na como catalisador.

Amostras	Razão Molar (óleo:alcool:catalisador)	C (%) ^a
BM1-6	100:600:38	99,9
BM1-9	100:900:38	100,0
BM1-15	100:1500:38	100,0
BM1-36	100:3600:38	100,0
BE1-6	100:600:38	99,9
BE1-9	100:900:38	99,9
BE1-15	100:1500:38	100,0
BE1-36	100:3600:38	100,0

Conversão da reação de transesterificação.



Figura 12. Biodiesel e glicerina oriundo da reação de transesterificação com metanol na proporção molar de 1:36.

É válido ressaltar que a conversão foi eficiente para todas as proporções, o que nos mostra que para uma utilização industrial, com a menor quantidade de álcool seria

plausível. O estudo foi feito em mais proporções para averiguar questões cinéticas, que não foram alteradas.

3.2. Perspectivas de Aplicação Industrial do Sódio Metálico

A produção de biodiesel com sódio metálico como catalisador em escala industrial seria similar ao de uma planta convencional de produção de biodiesel.⁴⁰⁻⁴³ A Figura 13 exibe a modelagem de uma planta, realizada por Moura,⁴⁴ com base nos dados propostos na literatura.⁴⁰⁻⁴³ Nessa planta, o óleo vegetal (P5) e uma mistura de metanol (P1) e sódio metálico (P2) alimentariam um reator de transesterificação (RT-1). Nessa reação haverá a liberação de hidrogênio gasoso, que será captado por um vaso separador e utilizado na própria planta para geração de energia. Depois da reação, um fluxo (P7) contendo biodiesel (FAME ou *fatty acid methyl esters*), glicerina, metanol e óleo não convertido entrariam em uma coluna de destilação (CD-1) para recuperar o excesso de metanol (P8). Esse metanol recuperado seria misturado com o metanol inicial (P1), sendo assim reciclado. O fluxo proveniente da parte inferior da coluna (CD-1) seguiria para a coluna de lavagem (CL-1) para separar os ésteres da glicerina e do metanol. Os ésteres, óleo não convertido, água e metanol em pequenas quantidades, seguiriam então para uma coluna de destilação (CD-2) para a posterior remoção da água e metanol residual e obtenção de um biodiesel com pureza >99,6%. O fluxo da parte inferior da coluna de lavagem (CL-1), contendo catalisador, glicerina, metanol e água, entraria no reator de neutralização (RN-1) para a remoção do catalisador por meio da adição do ácido fosfórico. Depois dessa remoção, o fluxo restante entraria em uma coluna de destilação (CD-3) para a purificação da glicerina, onde o produto resultante da parte inferior possuiria uma pureza entre 85 e 95% em massa.

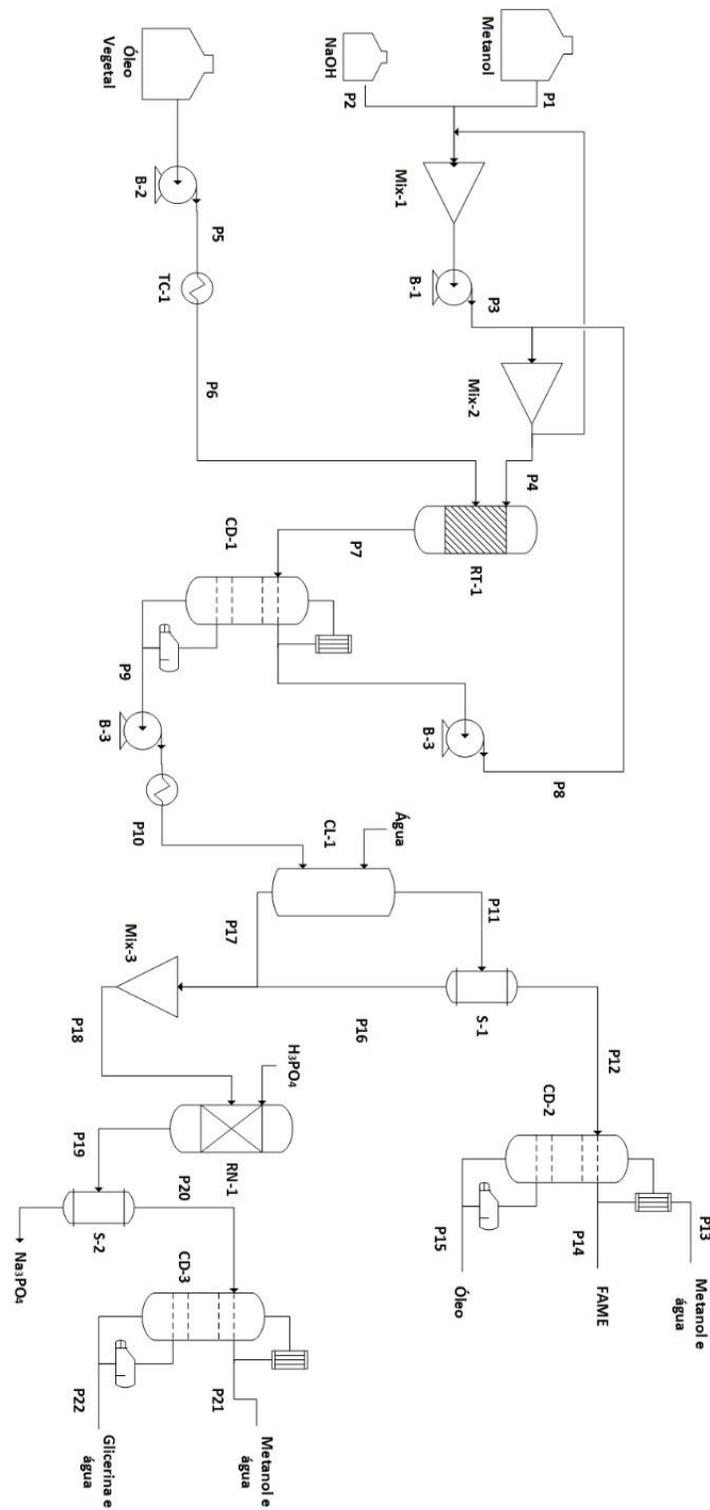


Figura 13. Planta de processos da produção de biodiesel.⁴⁴

Uma avaliação do processo descrito anteriormente evidencia que as maiores vantagens em relação ao uso do sódio metálico estão relacionadas ao seu custo, o sódio metálico apresenta um valor 70% mais barato que o hidróxido de sódio;⁴⁵ a economia energética gerada na planta através do aproveitamento do hidrogênio gasoso liberado; a possibilidade de armazenamento do sódio metálico na matéria-prima oleaginosa para remoção de água residual presente no óleo com simultânea geração de espécies básicas que atuarão como catalisador da reação de transesterificação; e sua alta atividade com etanol, álcool produzido no Brasil via biomassa. Além do mais, haveria ganhos econômicos também com a venda da glicerina produzida, que pode ser utilizada em indústrias para a produção de detergentes ou até como fluido de perfuração em poços de petróleo⁴⁶.

4. Conclusão

De acordo com o descrito no decorrer desse trabalho, foi possível concluir que a catálise homogênea básica via sódio metálico apresentou resultados promissores. Os resultados das análises por RMN de ^1H mostraram excelentes valores de conversão, $\geq 99,9\%$, motivando o estudo da influência de outros parâmetros (temperatura, tempo e quantidade de catalisador) para obtenção de condições ideais que gerem benefícios econômicos e ambientais.

5. Referências

1. Sazhin, S. S.; Qubeissi, M. A.; Kolodnytska, R.; Elwardany, A. E.; Nasiri, R.; Heikal, M. R.; Fuel, 115, 2014, 559-572.
2. Suarez, P. A. Z.; Dupont, J.; Meneghetti, M. R.; Meneghetti, S. M. P.; Energy Environ. Sci., 2009, 1258-1265.
3. Leite, R. C. de C.; Leal, M. R. L. V.; Novos Estud., 2007, 15.
4. Haas, M. J.; Scott, K. M.; Alleman, T. L.; McCormick, R. L.; Energy & Fuels, 15, 2001, 1207.
5. Knothe, G.; J. Am. Oil Chem. Soc., 78, 2001, 1025.
6. Ghesti, G. F.; Estudo de Catalisadores para obtenção de biodiesel por transesterificação e determinação do rendimento por espectroscopia RAMAN, Dissertação de Mestrado, Universidade de Brasília, 2006.
7. Biodieselbr, 2006. Proálcool - Programa Brasileiro de Álcool. [Online] Disponível em: <http://www.biodieselbr.com/proalcool/pro-alcool/programa-etanol.htm>.
8. Oliveira, F. C. C.; Suarez, P. A. Z.; Santos, W. L. P.; Biodiesel: Possibilidades e Desafios. Química e Sociedade, 2008.
9. Rodrigues, R. A.; Accarini, J. H.; Programa Brasileiro de Biodiesel, Brasília: Casa Civil da Presidência da República, 2007.
10. MME, M. d. M. e. E., 2015. Programa Nacional de Produção e uso do Biodiesel. [Online] Disponível em: <http://www.mme.gov.br/programas/biodiesel/menu/biodiesel/pnpb.html>.
11. Pinto, A. C.; Guarieiro, L. L. N.; Rezende, M. J. C.; Ribeiro, N. M.; Torres, E. A.; Lopes, W. A.; Pereira, P. A. P.; Andrade, J. B.; J. Braz. Chem. Soc., 16, 2005, 1313.
12. Hoydonckx, H. E.; Vos, D. E. D.; Chavan, S. A.; Jacobs, P. A.; Top. Catal., 27, 2004, 83.
13. Cremonez, P. A. et al.; Renew. Sustain. Energ. Rev., 2015, 352-362.
14. BEN, 2015. Balanço Energético Nacional 2015 - Ano Base 2014, Brasília: Ministério de Minas e Energia.
15. EPE, E. d. P. E.; Nota técnica DEA 13/14 - Demanda de Energia 2050, Rio de Janeiro: Ministério de Minas e Energia, 2014.
16. Shahid, E. M.; Jamal, Y.; Renew. Sustain. Energ. Rev., 2011, 4732-4745.
17. Filho, J. B. S.; Produção de biodiesel etílico de óleos e gorduras residuais (OGR) em reator químico de baixo custo. Dissertação de Mestrado em Engenharia Mecânica e de Materiais. UTFPR. Curitiba, 2010.
18. Redá, S. Y.; Carneiro, P. I. B.; Analytica, 27, 2007, 60.
19. Neto, P. R. C.; Rossi, L. F. S.; Quím. Nova, 2000, 531-537.
20. Viani, R.; Braz-Filho, R.; Quim. Nova, 19, 1996, 400.

21. Lebedevas, S.; Vaicekukas, A.; Lebedava, G.; Makareviciene, V.; Janulis, P.; Kazancev, K.; *Energ. Fuels*, 20, 2006, 2274.
22. Biodieselbr, 2015. Matéria-Prima para Biodiesel. [Online] Disponível em: <http://www.biodieselbr.com/plantas/oleaginosas/index.htm>.
23. Borugada, V. B.; Goud, V. V.; *Renew. Sustain. Energ. Rev.*, 2012, 4763-4784.
24. Arruda, P. V.; Rodrigues, R. C. L. B.; Felipe, M. G. A.; *Analytica*, 26, 2007, 56.
25. Knothe, G.; Gerpen, J. H. Van; Krahl, J. *The Biodiesel Handbook*; Knothe, G.; Van Gerpen, J.; Krahl, J., Eds.; AOCS Publishing, 2005.
26. Ramos, L. P.; Silva, F. R. da; Mangrich, A. S.; Cordeiro, C. S. ; *Rev. Virtual Química*, 3, 2011, 385.
27. Bondioli, P.; *Top. Catal.*, 27, 2004, 77.
28. Vicente, G.; Martínez, M.; Aracil, J.; *Bioresour. Technol.*, 92, 2004, 297.
29. Geris, R.; Santos, N. A. C.; Amaral, B. A.; Maia, I. S.; Castro, V. D.; Carvalho, J. R. M. *Quím. Nova*, 30, 2007, 1369-1373.
30. Schuchardt, U.; Sercheli, R.; Vargas, R. M.; Braz, J.; *Chem. Soc.*, 9, 1998, 199.
31. *Revista Globo Rural*, 2010. Nova moeda de campo. [Online] Disponível em: <http://revistagloborural.globo.com/Revista/Common/0,,ERT168364-18282,00.html>
32. MMA, 2011. 1º Inventário Nacional de Emissões Atmosféricas por Veículos Automotores Rodoviários, São Paulo: Ministério do Meio Ambiente.
33. Knothe, G.; *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 77, 2000, 489.
34. Ghesti, G. F.; Macedo, J. L.; Resck, I. S.; Dias, J. A.; Dias, S. C. L.; *Energ. Fuels*, 21, 2007, 2475.
35. Oliveira, H. H. S. Desenvolvimento de Novas Alternativas Para Produção de Biodiesel Via Catálise Básica ou Ácida, Defesa de Projeto de Dissertação de Mestrado, Universidade de Brasília, 2015.
36. Gunstone, F. D.; *Fatty Acid and Lipid Chemistry*, 1a ed., Blackie Academic & Professional, Chapman & Hall: London, 1996.
37. Zhang, S.; Zhang, Z., C.; *Catal. Lett.*, 115, 2007, 114.
38. Mendes, A. N. F.; Gregório, J. R.; Rosa, R. G.; *J. Braz. Chem. Soc.*, 16, 2005, 1124.
39. Lipid Library, [Online] Disponível em: <http://lipidlibrary.aocs.org>
40. Yusuf, N. N. A. N.; Kamarudin, S. K.; Yaakub, Z.; *Energy Conversion and Management* 2011, 2741-2751.
41. Zhang, Y.; Dubé, M. A.; McLean, D. D.; Kates, M.; *Bio. Tech.* 90, 2003., 229-240.
42. Zhang, Y.; Dubé, M. A.; McLean, D. D.; Kates, M., *Bio. Tech.* 89, 2003, 1-16.

43. Helwani, Z.; Othman, M. R.; Aziz, N.; Fernando, W, J, N.; Kim, J.; Fuel Proces. Tech. 2009, 1502-1514.
44. Moura, N. N., Avaliação Energética e Econômica da Integração Industrial de Etanol e Biodiesel no Brasil Via Catálise Heterogênea, Trabalho de Conclusão de Curso, Universidade de Brasília, 2015.
45. Sigma-Aldrich, [Online] Disponível em: <https://www.sigmaaldrich.com/united-states.html>.
46. [Online] <http://essentiaeditora.iff.edu.br/index.php/confict/article/viewFile/3960/2250>