

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA AGRÍCOLA

**PRODUÇÃO DE BIODIESEL ETÍLICO VIA CATÁLISE
HETEROGÊNEA**

GABRIELA BEVILAQUA

CAMPINAS-SP
FEVEREIRO DE 2011

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA AGRÍCOLA

PRODUÇÃO DE BIODIESEL ETÍLICO VIA CATÁLISE HETEROGÊNEA

Dissertação submetida à banca examinadora para a
obtenção do título de Mestre em Engenharia Agrícola
na área de concentração em Tecnologia Pós-Colheita.

GABRIELA BEVILAQUA

ORIENTADOR: Prof. Dr. Kil Jin Park

CAMPINAS-SP
FEVEREIRO DE 2011

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA E ARQUITETURA - BAE - UNICAMP

B468p Bevilaqua, Gabriela
Produção de biodiesel etílico via catálise heterogênea
/ Gabriela Bevilaqua. --Campinas, SP: [s.n.], 2011.

Orientador: Kil Jin Park.
Dissertação de Mestrado - Universidade Estadual de
Campinas, Faculdade de Engenharia Agrícola.

1. Transesterificação . 2. Catálise heterogênea. 3.
Biodiesel. I. Park, Kil Jin. II. Universidade Estadual de
Campinas. Faculdade de Engenharia Agrícola. III.
Título.

Título em Inglês: Production of ethyl biodiesel via heterogeneous catalysis

Palavras-chave em Inglês: Transesterification, Heterogeneous catalysis, Biodiesel

Área de concentração: Tecnologia Pós-Colheita

Titulação: Mestre em Engenharia Agrícola


Banca examinadora: Roseli Aparecida Ferrari, Anna Letícia Montenegro Turtelli
Pighinelli


Data da defesa: 02/03/2011

Programa de Pós Graduação: Engenharia Agrícola

Este exemplar corresponde à redação final da **Dissertação de Mestrado** defendida por **Gabriela Bevilaqua**, aprovado pela Comissão Julgadora em 02 de março de 2011, na Faculdade de Engenharia Agrícola da Universidade Estadual de Campinas.

FEAGRI


Prof. Dr. Kil Jin Park – Presidente e Orientador
Feagri/Unicamp


Dra. Roseli Aparecida Ferrari – Membro Titular
ITAL


Dra. Anna Leticia Montenegro Turtelli Pighinelli - Membro Titular
Feagri/Unicamp

Faculdade de
Engenharia Agrícola
Unicamp

Dedicatória

Aos meus pais Genesio e Malu, por todo amor e apoio ao longo de toda a minha vida e diante de todas as minhas escolhas.

À Marina, minha filha, pela inspiração e amor. Ao meu marido Angel, por seu amor e companheirismo.

Dedico este trabalho...

AGRADECIMENTOS

Primeiramente gostaria agradecer a todas as pessoas que eu talvez esqueça de mencionar mas que, de certa forma, contribuíram e torceram, ainda que à distância, pela conclusão deste trabalho.

Ao meu orientador Prof. Dr. **KIL JIN PARK**, pela oportunidade e confiança no meu trabalho;

Aos meus pais **GENESIO e MALU**, pelo apoio, pelo incentivo aos estudos, por toda a nossa convivência, pelos exemplos ao longo de toda minha vida. E por me quebrarem todos os galhos do mundo;

Ao meu marido **ANGEL**, pelo apoio imenso e incentivo. Pelas madrugadas insones de síntese química e laboratório. E também por dividir comigo seus conhecimentos na área de Engenharia;

À **MARINA**, minha filha, por sua infante sabedoria que me acrescenta tanto e por fazer meus dias mais felizes;

A minha amiga **RENATA**, amiga-irmã pela constante presença, pela amizade, por todos os momentos compartilhados desde o primeiro ano de moradia em Campinas;

À pesquisadora **ANNA LETICIA** pela colaboração e conhecimento que serviram de grande valia para a realização deste trabalho;

Às pessoas com quem convivi ao longo desta jornada, ainda que a correria do dia-a-dia tenha impedido um contato mais freqüente e ao pessoal de Campinas por quem tenho imenso carinho: **TALITA PAQUER, ELLEN BRAGATTO, RICARDO RANGEL BARRETO, GUSTAVO GARCIA RIGOLIN, CAMILA CARNEIRO DIAS, PRISCILA LIMA DA SILVA, MAIRA GUEDES JACOB, CAROLINA BECKMAN NEVES, FERNANDA CARRACEDO.**

Às minhas irmãs **GIOVANA E GIULIA**, pela companhia agradável.

Aos meu sogros **ANGEL e ELIANA**, e à minha cunhada **ADRIANA**, pelo apoio e incentivo;

Aos **professores da FEAGRI - UNICAMP**, por compartilhar comigo seu conhecimento.

Aos **professores da FEQ - UNICAMP**, pela oportunidade de aprendizado nas disciplinas cursadas;

Aos funcionários da Faculdade de Engenharia Agrícola da UNICAMP, sempre prontos para colaborar com todos os alunos desta instituição. Em especial os funcionários do Laboratório de Tecnologia Pós-Colheita: **ROSA, CHICO E ROSÁLIA**.

Às colegas **CRISTIANE** e **HELEN**, pela companhia e conversas ao longo do nosso trabalho, e com quem divido uma grande paixão: a Química.

À técnica química **JULIANA**, por me fazer companhia no laboratório em final de semana de trabalho;

Ao doutorando em Química **SAMUEL SOUSA** e ao **PROF. DR. ALVICLÉR** do Instituto de Química, pela parceria, pelo auxílio e análises de RMN;

Ao Prof. Dr. Rafael Augustus, pelo auxílio com o software STATISTICA.

À **FABRICA CARIOCA DE CATALISADORES (FCCSA)**, pela doação da zeólita faujasita. Em especial à engenheira **VANESSA COSTA**, que foi meu contato com a empresa, por sua disposição em ajudar.

Finalmente, agradeço à **COORDENAÇÃO DE APERFEIÇOAMENTO DE PESSOAL DE NÍVEL SUPERIOR (CAPES)**, por ter financiado meus estudos de mestrado.

"Sem a curiosidade que me move, que me inquieta, que me insere na busca, não aprendo nem ensino".

"A educação necessita tanto de formação técnica e científica como de sonhos e utopias".

(PAULO FREIRE)

RESUMO

O impacto ambiental devido ao uso de combustíveis fósseis e as questões políticas envolvendo seu uso tem impulsionado a busca por combustíveis derivados da biomassa. Desta forma, o biodiesel tem aparecido nesse contexto de modo a substituir, parcialmente ou totalmente, a utilização de combustíveis derivados de petróleo. O biodiesel é definido como uma mistura de ésteres obtidos principalmente a partir da reação de triacilglicerídios e álcool. A reação mais comumente utilizada para sua síntese é a transesterificação. Algumas condições reacionais afetam o rendimento, tais como: proporção entre triacilglicerídios e álcool (razão molar), concentração de catalisador (por massa de óleo), temperatura, tempo e tipo de catalisador. Embora os catalisadores homogêneos sejam usados com maior frequência na indústria, eles apresentam o inconveniente de produzir sabão e desativar durante o processo. Além disso, não podem ser recuperados. Neste cenário, passou-se a investigar o uso dos catalisadores heterogêneos na produção de biodiesel. O presente trabalho teve como objetivo estudar a síntese de biodiesel etílico utilizando catalisador zeolítico faujasita impregnado com hidróxido de potássio e óxido de cálcio como catalisadores heterogêneos, assim como investigar as variáveis reacionais que influenciam o rendimento da reação como tempo, temperatura e razão molar etanol/óleo vegetal. A melhor conversão em ésteres etílicos utilizando a zeólita faujasita foi de 14,11%, a 70 °C, razão molar de 14:1 e tempo de 3,5 horas. Já a melhor conversão utilizando óxido de cálcio como catalisador foi de 11,66% a 60 °C, razão molar de 12:1 e tempo de 3 horas. As amostras foram analisadas por ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN- H^1). Os maiores rendimentos ocorreram na transesterificação etílica utilizando a faujasita como catalisador. Tanto o óxido de cálcio como a zeólita faujasita mostraram baixo desempenho catalítico para a transesterificação etílica nas condições reacionais estudadas quando comparado com o desempenho de catalisadores homogêneos.

Palavras chaves: transesterificação etílica; catálise heterogênea; biodiesel.

ABSTRACT

The environmental impact due to the use of fossil fuels and the political issues surrounding its use has driven the search for fuels derived from biomass. Thus, biodiesel has appeared in this context in order to replace partially or totally, the use of petroleum fuels. Biodiesel is defined as a mixture of esters derived mainly from the reaction of triglyceride and alcohol. The reaction most commonly used for their synthesis is the transesterification. Some reaction conditions affect yield, such as ratio of triacylglycerols and alcohol (molar ratio), catalyst concentration (per mass of oil), temperature, time and type of catalyst. Although homogeneous catalysts are most frequently used in industry, they have the disadvantage of producing soap and off during the process. Also, can not be recovered. In this scenario, we started to investigate the use of heterogeneous catalysts in biodiesel production. This work aimed to study the synthesis of biodiesel using ethyl faujasite zeolitic catalyst impregnated with potassium hydroxide and calcium oxide as heterogeneous catalysts, as well as to investigate the reaction variables that influence the yield of the reaction such as time, temperature and molar ratio ethanol / vegetable oil. The best conversion into ethyl esters using a faujasite zeolite was 14.11% at 70 ° C, molar ratio of 14:1 and a time of 3.5 hours. Already the best conversion using calcium oxide as catalyst was 11.66% at 60 ° C, molar ratio of 12:1 and a time of 3 hours. The samples were analyzed by hydrogen nuclear magnetic resonance (NMR- H^1). The highest yields occurred in the ethyl or using faujasite catalyst. The calcium oxide as the faujasite zeolite showed low catalytic performance for the ethyl or the reaction conditions studied when compared with the performance of homogeneous catalysts.

Keywords: ethyl esters, heterogeneous catalysis; biodiesel.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|-----------|
| <i>Figura 1. Reação de transesterificação de óleo vegetal.....</i> | <i>5</i> |
| <i>Figura 2. Esquema da reação de transesterificação (RINALDI et al., 2007).....</i> | <i>6</i> |
| <i>Figura 3. Participação das matérias-primas na produção de biodiesel (BRASIL, 2010).....</i> | <i>7</i> |
| <i>Figura 4. Produção de etanol no Brasil a partir de 2008 (Brasil, 2010).</i> | <i>8</i> |
| <i>Figura 5. Zeólita do tipo faujasita</i> | <i>13</i> |
| <i>Figura 6. Mecanismo de reação proposto por Kouzu et al, 2008 para a transesterificação metílica de triacilglicerídios.....</i> | <i>19</i> |
| <i>Figura 7. Rota- evaporador acoplado a bomba de vácuo.....</i> | <i>31</i> |
| <i>Figura 8. Superfície de resposta e curva de nível para a influência da temperatura e do tempo de reação na conversão em ésteres.....</i> | <i>38</i> |
| <i>Figura 9. Superfície de resposta e curva de nível para a influência da razão molar e do tempo de reação na conversão em ésteres.....</i> | <i>39</i> |
| <i>Figura 10. Superfície de resposta e curva de nível para a influência da razão molar e da temperatura na conversão em ésteres.....</i> | <i>40</i> |
| <i>Figura 11. Espectro do RMH-H^1 da mistura de ésteres produzidos por zeólita faujasita.....</i> | <i>41</i> |
| <i>Figura 12. Funil de separação contendo as fases éster e fase glicerol e catalisador depositados no fundo.....</i> | <i>43</i> |
| <i>Figura 13. Superfície de resposta e curva de nível para a influência da temperatura e do tempo de reação na conversão em ésteres.....</i> | <i>45</i> |
| <i>Figura 14. Superfície de resposta e curva de nível para a influência da razão molar e do tempo de reação na conversão em ésteres.....</i> | <i>46</i> |
| <i>Figura 15. Superfície de resposta e curva de nível para a influência da razão molar e da temperatura na conversão em ésteres.....</i> | <i>47</i> |
| <i>Figura 16. Espectro do RMH-H^1 da mistura de ésteres produzidos por óxido de cálcio</i> | <i>48</i> |

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|----|
| <i>Tabela 1. Níveis e valores absolutos dos fatores. Planejamento central composto</i> | 26 |
| <i>Tabela 2. Planejamento composto central (variáveis codificadas).</i> | 27 |
| <i>Tabela 3. Análise de Variância</i> | 28 |
| <i>Tabela 4. Valores experimentais da variável dependente (resposta) para o biodiesel de soja</i> | 34 |
| <i>Tabela 5. Efeitos das variáveis sobre a resposta.</i> | 35 |
| <i>Tabela 6: Análise de Variância (ANOVA) para o ajuste, pelo método de mínimos quadrados, para o modelo central composto - linear.</i> | 36 |
| <i>Tabela 7: Teste F de determinação da significância e falta de ajuste do modelo</i> | 37 |
| <i>Tabela 8. Valores experimentais da variável dependente (resposta) para o biodiesel de soja</i> | 42 |
| <i>Tabela 9. Influência dos fatores na conversão em biodiesel</i> | 44 |

SUMÁRIO

| | |
|---|-------------|
| RESUMO | VIII |
| ABSTRACT | IX |
| LISTA DE FIGURAS | X |
| LISTA DE TABELAS | XI |
| SUMÁRIO | XII |
| 1 INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA | 1 |
| 2 OBJETIVOS | 4 |
| 2.1 OBJETIVO GERAL | 4 |
| 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS | 4 |
| 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 5 |
| 3.1 BIODIESEL | 5 |
| 3.2 MATÉRIA – PRIMA | 6 |
| 3.2.1 ÓLEO DE SOJA | 7 |
| 3.2.2 ÁLCOOIS | 8 |
| 3.3 CATÁLISE | 9 |
| 3.3.1 CATÁLISE HOMOGÊNEA | 10 |
| 3.3.2 CATÁLISE HETEROGÊNEA | 11 |
| 3.4 ZEÓLITAS | 12 |
| 3.5 ÓXIDOS METÁLICOS | 17 |
| 3.5.1 ÓXIDO DE CÁLCIO | 18 |
| 3.6 ESPECTROSCOPIA DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE HIDROGÊNIO | 22 |
| 4 MATERIAL E MÉTODOS | 24 |
| 4.1 MATERIAL | 24 |
| 4.2 MÉTODOS | 24 |
| 4.2.1 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO ÓLEO DE SOJA REFINADO | 24 |

| | | |
|----------|--|-----------|
| 4.2.1.1 | Índice de Acidez | 24 |
| 4.2.1.2 | Teor de umidade e material volátil | 25 |
| 4.2.1.3 | Índice de saponificação | 25 |
| 4.2.2 | PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL | 25 |
| 4.2.2.1 | Análise por RMN- H^1 | 29 |
| 4.2.3 | TESTES CATALÍTICOS COM CATALISADOR ZEOLÍTICO | 30 |
| 4.2.4 | TESTES CATALÍTICOS COM ÓXIDO DE CÁLCIO | 30 |
| 5 | RESULTADOS E DISCUSSÃO | 33 |
| 5.1 | CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO ÓLEO DE SOJA REFINADO | 33 |
| 5.2 | TRANSESTERIFICAÇÃO COM NaY IMPREGNADA COM KOH | 33 |
| 5.3 | TRANSESTERIFICAÇÃO COM ÓXIDO DE CÁLCIO | 41 |
| 6 | COMPARAÇÃO ENTRE OS CATALISADORES | 49 |
| 7 | CONCLUSÕES | 50 |
| 8 | SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS | 55 |
| 9 | REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 56 |

1 INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

A crescente demanda por energia, assim como o aumento da emissão de gás carbônico na atmosfera e outros gases de efeito estufa, tem reacendido o debate sobre a necessidade do desenvolvimento de novas fontes de energia que não as derivadas do petróleo. A queima de combustíveis fósseis tem sido apontada como atividade antrópica de maior impacto sobre o clima segundo o *Intergovernmental Panel on Climate Change* (IPCC).

Um estudo recente também relaciona o crescente aumento de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em grandes centros urbanos, chamados pela sigla HPA. Estes compostos, derivados do benzeno, são emitidas na queima de combustíveis fósseis e são associados a diversos tipos de câncer. Ainda não existe um protocolo para sua medição e controle, no entanto, é sabido que a utilização de combustíveis derivados da biomassa diminui severamente os índices destes compostos no ar (ABRANTES et al., 2007).

Embora a utilização de combustíveis fósseis já tenha sido consolidada, há o histórico de crises na sua disponibilidade devido a oscilações do mercado externo e impasses políticos. Além disso, trata-se de uma fonte não renovável de energia com previsões de que o consumo excessivamente superior à oferta irá, por fim, esgotá-la. Segundo o Plano Nacional de Energia, o PNE 2030, iniciativa do governo brasileiro que tem como objetivo fazer um estudo pioneiro de planejamento integrado dos recursos energéticos, no médio e longo prazo, a cana-de-açúcar e seus derivados deverão figurar como a segunda fonte de energia mais importante da matriz energética brasileira. Os biocombustíveis foram responsáveis pelo abastecimento de 3% de combustíveis de transporte mundial e a previsão é de que este percentual chegue a 8% em 2035 (BRASIL, 2010).

Para evitar a dependência energética de outros países e aproveitando a tradição agrícola do país, o Brasil tem procurado estabelecer programas para o desenvolvimento de fontes de energia derivadas da biomassa. Neste cenário surge o biodiesel como uma fonte de energia alternativa. Com uma estrutura atuante do Estado em políticas energéticas, o Ministério da Ciência e Tecnologia instituiu o Programa Brasileiro de Desenvolvimento Tecnológico de Biodiesel, o PROBIODIESEL. O objetivo deste programa é fomentar o desenvolvimento

científico e tecnológico da cadeia produtiva de biodiesel utilizando como matéria-prima óleos vegetais e álcool etílico.

Em 2003 foi implementado o Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB) para inclusão do biodiesel na matriz energética brasileira. Em 13 de janeiro de 2005, a Lei N° 11.097 foi publicada e tornou compulsória a adição de biodiesel, já então regulado pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), ao diesel mineral pelas refinarias e distribuidoras. Assim, o Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB) tornou obrigatório em julho de 2008 a mistura de 3% do biodiesel ao diesel comercializado. Este percentual antecipou a meta previamente traçada. Já em 2009, a Resolução CNPE n° 2/2009 estabeleceu que, a partir de julho de 2009 este percentual obrigatório de biodiesel adicionado ao diesel seria de 4%. A partir de 2010 o percentual de biodiesel adicionado ao diesel passou a ser de 5% (em volume).

A medida que tornou obrigatória a adição de biodiesel ao diesel fóssil, além de peça fundamental da consolidação do emprego de um novo combustível, visava permitir o incremento social e econômico regionais ao incentivar a agricultura familiar como fornecedora de matéria-prima para sua produção e outros serviços. Diante deste quadro e da expectativa de um aumento da demanda por biodiesel, faz-se necessário o aprimoramento e desenvolvimento tecnológico da produção e redes de distribuição, assim como normatização de parâmetros qualitativos.

São várias as vantagens atribuídas ao uso de biodiesel, tais como: diminuição da emissão de material particulado e compostos sulfurados, grande diversidade de matéria-prima disponível para fabricação, mitigação de dióxido de carbono na atmosfera decorrente da captura pela planta utilizada como matéria-prima, utilização de áreas cultiváveis atualmente ociosas. Além disso, previsões são feitas de que o aumento da porcentagem de biodiesel adicionado ao diesel tenha efeito positivo na balança comercial brasileira. Em 2008 o uso de biodiesel evitou a importação de aproximadamente 1,1 bilhão de litros de diesel fóssil.

É importante também que a mistura de biodiesel com o óleo diesel atenda a especificação do diesel, principalmente quanto às exigências do sistema de injeção do motor, do sistema de filtragem e de exaustão.

O biodiesel é produzido principalmente por uma reação de transesterificação onde triacilglicerídios são convertidos em uma mistura de ésteres utilizando um álcool de cadeia

curta. O álcool mais utilizado é o metanol, porém, apresenta o inconveniente de ser tóxico e derivado de fontes não-renováveis. São poucos os estudos sobre transesterificação etílica, que é uma reação reversível e apresenta baixa constante de equilíbrio. No biodiesel etílico a fase éster é mais dificilmente separada da fase glicerina, que é um co-produto da reação. No entanto a síntese de biodiesel utilizando etanol é estimulada pelo potencial agrícola brasileiro, assim como o conhecimento e tecnologia agregados há vários anos para produção deste álcool. Os catalisadores mais comumente utilizados na indústria são os homogêneos, que embora sejam de baixo custo e com alto rendimento na conversão, eles exigem um óleo de excelente qualidade, com baixa acidez e umidade, de forma a evitar a formação de sabão.

Diante disso, a catálise heterogênea tem sido apontada como uma maneira de minimizar estes inconvenientes. Elimina etapas de lavagem do produto final e podem ser regenerados para reutilização. Catalisadores heterogêneos são, geralmente, menos corrosivos e mais estáveis termicamente que os demais catalisadores. As reações em que eles atuam tendem a ser mais eficientes, tornando o produto mais economicamente viável. Além disso, catalisadores heterogêneos podem ser mais específicos durante sua atuação em reações químicas, minimizando a possibilidade de reações paralelas que geram produtos não desejáveis. As zeólitas são conhecidas pela sua capacidade de sofrerem modificações, de modo a tornar sua atividade com maior especificidade. O óxido de cálcio, por sua vez, apresenta baixo custo e apresenta bom desempenho catalítico em reações de transesterificação utilizando metanol como insumo.

A catálise apresenta papel fundamental e está relacionada com o exercício da chamada “química verde”, ou seja, a prática da química que tem como princípio a sustentabilidade do planeta incluindo a minimização da geração de resíduos e reaproveitamento de materiais.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

O presente trabalho tem como objetivo estudar a síntese de biodiesel etílico de óleo de soja refinado por meio da reação de transesterificação utilizando catalisadores heterogêneos do tipo zeolítico e óxido de cálcio.

2.2 Objetivos específicos

Os objetivos específicos deste projeto são:

- i. Caracterizar o óleo de soja refinado como matéria-prima para a produção de ésteres etílicos;
- ii. Avaliar a influência de parâmetros reacionais (tempo, razão molar e temperatura) no rendimento em biodiesel, através do Planejamento Experimental e Metodologia da Superfície de Resposta;
- iii. Análise do rendimento em ésteres do biodiesel obtido por RMN-H¹.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Biodiesel

O biodiesel é uma mistura de ésteres que pode ser produzida por meio de vários métodos, tais como: transesterificação catalítica, esterificação, uso de fluido supercrítico, entre outros. Embora seja apontado como combustível de vanguarda, a primeira patente mundial de biodiesel foi depositada na década de 80 pelo professor Expedito Parente, na Universidade Federal do Ceará. As vantagens de utilizar este biocombustível são várias: utiliza como fontes de matérias-primas recursos renováveis, é biodegradável, não contém compostos sulfurados, o CO₂ emitido em sua combustão é absorvido pelas oleaginosas e não é tóxico. Além disso, é totalmente miscível com óleo diesel (HAAS et al., 2006).

O método mais difundido para a produção de biodiesel é transesterificação, onde moléculas de triacilglicerídios reagem com moléculas de um álcool de cadeia curta e são convertidos em moléculas de ésteres e glicerol, segundo a reação apresentada na

Figura 1.

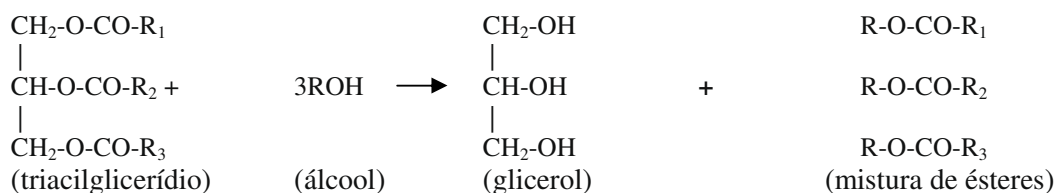


Figura 1. Reação de transesterificação de óleo vegetal

A reação de transesterificação consiste em uma sequência de três reações consecutivas reversíveis. A primeira etapa é a conversão dos triglicerídios em diacilglicerídios, seguida pela conversão dos diacilglicerídios em monoacilglicerídios, e finalmente, dos monoacilglicerídios ao glicerol, com geração de uma molécula do éster de cada glicerídio em cada etapa, como descrito na Figura 2.

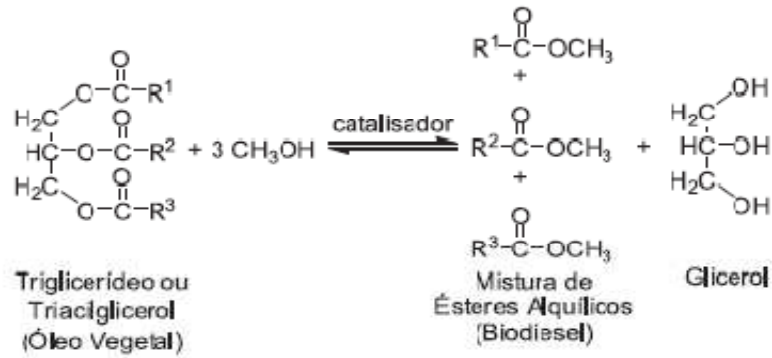


Figura 2. Esquema da reação de transesterificação (RINALDI et al., 2007)

A reação de transesterificação se faz necessária porque o óleo vegetal apresenta características que dificultam seu uso nos motores de combustão interna, tais como: alta viscosidade, baixa volatilidade, pobre atomização, entre outras. A viscosidade é um parâmetro importante do combustível, uma vez que implica em sua capacidade de ser atomizado e injetado no motor, em especial, a baixas temperaturas (VUJICIC et al., 2010).

A reação de transesterificação deve ser completa, ou seja, com ausência total de glicerídios remanescentes e o biocombustível deve ser de alta pureza, não contendo traços de glicerol livre, de catalisador residual ou de álcool excedente da reação.

A denominação mundial da mistura de biodiesel e óleo diesel é dada pela sigla BX, onde X representa a proporção em volume do biodiesel. Por exemplo, 5% de biodiesel adicionado ao óleo diesel corresponde ao B5.

3.2 Matéria – prima

As matérias-primas mais comumente utilizadas para fabricação de biodiesel são óleos vegetais (óleo de soja, girassol, amendoim, dendê, pinhão-manso, mamona, etc.), gordura animal e óleo residual. São fontes de triacilglicerídios, substâncias insolúveis em água (HARTMAN & ESTEVES, 1982 apud PIGHINELLI, 2007). Óleos vegetais apresentam maior número de insaturações na cadeia, de modo que se apresentam no estado líquido a temperatura ambiente. Já a gordura animal, por conter menor percentual de insaturações, pode-se apresentar também no estado sólido à temperatura ambiente.

3.2.1 Óleo de soja

A soja é uma leguminosa de origem asiática de nome científico *Glycine Max*, que tem sido explorada atualmente para o cultivo de grãos. A partir dos grãos de soja é possível extrair o óleo de soja e as proteínas por meio de extração mecânica ou extração por solvente.

Fatores como a geografia, o clima e a economia determinam o óleo vegetal de maior interesse para uso potencial nos biocombustíveis (FERRARI et al., 2005).

O Brasil é o segundo produtor mundial de soja, com produção de 57,1 milhões de toneladas na safra 2008/2009 (BRASIL, 2009). Esta abundância, assim como uma cadeia produtiva bem organizada e baixo preço em relação aos demais óleos produzidos, são fatores que foram levados em consideração na escolha do óleo de soja para produção de biodiesel. O processamento da soja conta com um parque industrial estruturado, assim como importante maquinário agrícola e insumo. É cultivada em praticamente todo o país, sendo as regiões Sul e Centro-Oeste as que mais produzem os grãos (MOURAD, 2008).

Segundo o Boletim Mensal dos Combustíveis Renováveis (BRASIL, 2011), o óleo de soja correspondeu, em novembro de 2010, a 82,92% da matéria-prima para produção de biodiesel, seguida da gordura bovina (12,92%) e algodão (3,18%), como mostrado na Figura 3.

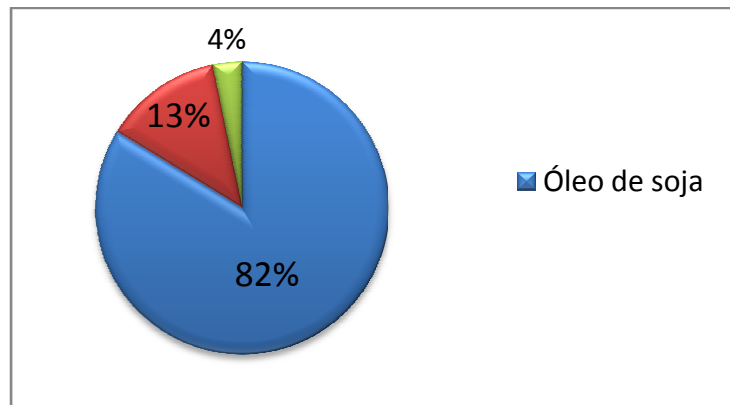


Figura 3. Participação das matérias-primas na produção de biodiesel (BRASIL, 2010).

Além da disponibilidade, o óleo de soja refinado é considerado adequado como insumo para produção de biodiesel, uma vez que apresenta baixo teor de ácidos graxos livres (VUJICIC, et al., 2010). Uma vez que ácidos graxos tendem a reagir com catalisadores que apresentam sítios básicos, o óleo de soja refinado, que já sofre uma neutralização prévia, geralmente apresenta baixo índice de acidez, o que o torna adequado para uso na transesterificação.

3.2.2 Álcoois

Alguns álcoois que podem ser utilizados na produção de biodiesel são o metanol, etanol, propanol, isopropanol, butanol ou álcool amílico. Normalmente, o metanol e etanol são empregados com maior frequência devido às suas propriedades físico-químicas, ou seja, menor cadeia carbônica, com polaridade maior. Estes podem reagir rapidamente com os triacilglicerídios e dissolver facilmente o catalisador (SOLDI, et al., 2009).

A maior parte do biodiesel atualmente produzido no mundo deriva de óleo vegetal e metanol. Embora apresente maior índice de toxicidade que o etanol, o custo de produção de metanol é mais barato, o que o torna matéria-prima preferencial na produção biodiesel.

A Figura 4 mostra a produção de etanol anidro e hidratado a partir de 2008.

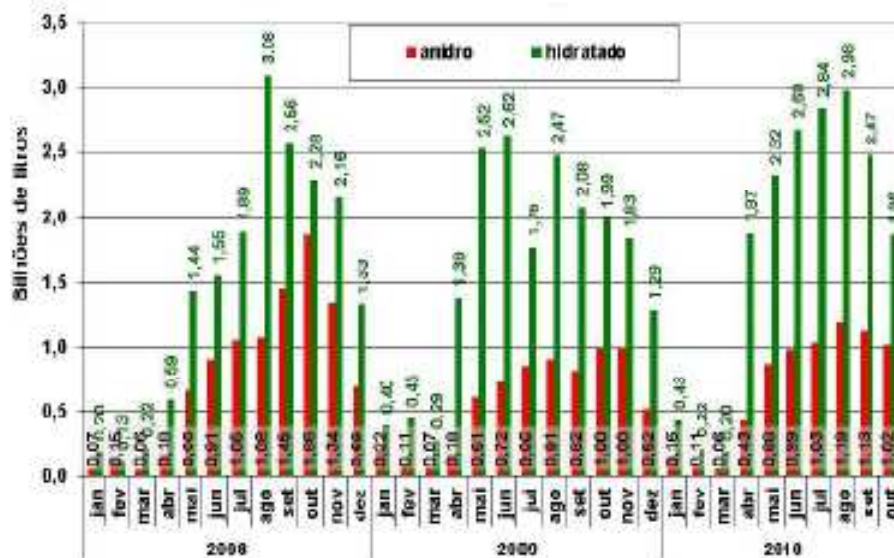


Figura 4. Produção de etanol no Brasil a partir de 2008 (Brasil, 2010).

Alguns álcoois que podem ser utilizados na produção de biodiesel são o metanol, etanol, propanol, isopropanol, butanol ou álcool amílico. Normalmente, o metanol e etanol são empregados com maior frequência devido às suas propriedades físico-químicas, ou seja, menor cadeia carbônica, com polaridade maior. Estes podem reagir rapidamente com os triacilglicerídios e dissolver facilmente o catalisador (SOLDI, et al., 2009).

3.3 Catálise

O termo catálise foi utilizado inicialmente pelo químico sueco Berzelius e é derivado da palavra de origem grega *katálusis*. A catálise é o fenômeno no qual um material estranho a reação aumenta a velocidade da mesma através de um caminho reacional mais favorável do ponto de vista cinético.

Embora a catálise participe de mais de 85% dos processos industriais químicos, pesquisas envolvendo o tema só se iniciaram no Brasil na década de 70. A maior parte dessas pesquisas eram desenvolvidas com ênfase na catálise relacionada à processos petroquímicos, com ênfase na catálise heterogênea. O avanço nas pesquisas na área de catálise homogênea, por sua vez, se deu notoriamente na década de 90. Em 1995 houve a criação da Divisão de Catálise da Sociedade Brasileira de Química, como consequência do reconhecimento da importância da catálise no ambiente acadêmico e industrial. (DUPONT, 2002)

A aplicação da catálise é bastante ampla. Alguns setores que envolvem processos catalíticos são: a indústria petroquímica, controle ambiental, produção de polímeros e produtos químicos (SANTOS & LAGO, 2007). Embora vários processos catalíticos ocorram naturalmente, processos catalíticos artificiais ganharam notoriedade por sua importância. Pode-se citar como exemplo a produção catalítica de amônia para produção de fertilizantes, uso de conversores catalíticos em automóveis, produção de hidrocarbonetos a partir de gás de síntese, reforma a vapor do metano para produção de hidrogênio gasoso, craqueamento catalítico, entre outros.

O catalisador é a substância “estranha” a reação e que não participa da mesma, podendo ser recuperado. É sabido, no entanto, que reações paralelas podem ocorrer com catalisadores,

dando origem a compostos que implicam em novas etapas de purificação de processos. O catalisador não altera a composição do equilíbrio químico e seu uso tem efeito sobre a seletividade das reações químicas. É esperado que o catalisador não se altere nas condições reacionais, ou seja, apresente alta estabilidade mecânica e térmica. Além disso, tenha alta atividade, que é a relação entre quantidade de produto produzido e volume de catalisador consumido, e alta seletividade, que é a minimização de reações geradoras de produtos que não são de interesse. Em alguns casos é necessário diminuir a atividade catalítica a fim de aumentar a seletividade do catalisador.

Todos os catalisadores sofrem alteração da sua atividade catalítica ao longo de sua vida útil, fenômeno denominado desativação. (FOGLER, 1992).

3.3.1 Catálise Homogênea

A catálise homogênea é aquela que ocorre quando reagentes e catalisador se encontram na mesma fase do sistema reacional. Do ponto de vista industrial, a catálise homogênea apresenta maior economia de energia, menor degradação dos reagentes e catalisadores. Além disso, a transferência de calor ocorre de modo mais eficiente, promovendo uma redução do número de “pontos quentes”, locais onde ocorrem reações paralelas indesejáveis.

Na produção de biodiesel, a transesterificação promovida por catálise homogênea é a mais difundida, uma vez que as reações ocorrem em condições mais amenas de temperatura, apresentam alto rendimento e ocorrem em tempo reacional menor. No entanto, a produção de biodiesel via catálise homogênea apresenta como inconvenientes o fato de requerer etapas adicionais de purificação do biodiesel pelo fato dos catalisadores ficarem solubilizados no meio reacional. Além disso, óleos vegetais com alto teor de ácidos graxos livres como matéria-prima tendem a formar sabão na transesterificação por catálise homogênea básica. (MEHER et al., 2006).

Os catalisadores homogêneos mais comumente usados são os hidróxidos alcalinos e os alcóxidos, que promovem a catálise básica. Costumam ser mais baratos quando comparados com outros tipos de catalisadores, como as zeólitas, porém sua vida útil também é menor e tendem a formar emulsões (PINTO et al., 2005).

Catalisadores homogêneos ácidos, embora insensíveis a ácidos graxos, são utilizados com menor frequência na síntese de biodiesel. Isso porque a taxa de reação da catálise homogênea ácida é baixa e os catalisadores ácidos são geralmente corrosivos. (MEHER et al., 2006).

3.3.2 Catálise Heterogênea

A catálise heterogênea ocorre quando o catalisador se encontra em uma fase distinta do meio reacional. Geralmente é um sólido não solúvel em fase fluida (gasosa ou líquida) e podem ser mássicos e suportados. A catálise heterogênea é também conhecida como catálise de contato porque as reações químicas ocorrem na superfície do catalisador. A catálise heterogênea apresenta várias vantagens, tais como: utiliza reatores mais simples, catalisadores heterogêneos apresentam maior resistência mecânica, permite uma separação mais simples dos produtos e do catalisador, minimizando etapas de purificação. Além disso, catalisadores heterogêneos apresentam maior estabilidade e fácil regeneração. Estas características atendem de forma relevante boa parte das exigências para que o catalisador seja considerado ótimo industrialmente: ser estável nas condições reacionais, boa resistência ao atrito, possibilidade de regeneração e apresentar baixo custo, sendo esta última característica relativa, uma vez que depende de quantos ciclos o catalisador poderá ser utilizado e sua atividade catalítica. (FLOGLER, 1992).

Outra vantagem do uso de catalisadores heterogêneos sólidos básicos é a menor quantidade utilizada. Zhang et al. (2003) reportaram que 88 toneladas de hidróxido de sódio eram necessárias anualmente para a produção de 8000 toneladas de biodiesel, enquanto Dossin et al. (2006) mostraram em uma simulação que 5,7 toneladas de MgO seriam necessárias para a produção de 100.000 toneladas de biodiesel. Entretanto, o desempenho é ainda desfavorável quando os catalisadores heterogêneos básicos são comparados aos catalisadores homogêneos.

As reações com catalisadores heterogêneos se processam a uma velocidade relativamente baixa, tendo em vista os problemas difusivos associados ao fato da mistura reacional ser constituída por três fases (óleo/álcool/catalisador). Contudo, a catálise heterogênea apresenta potencial para promover métodos de síntese mais sustentáveis do ponto de vista ambiental e com redução nos custos de produção (XIE et al., 2006).

Na produção de biodiesel, a catálise heterogênea tende a minimizar a formação de sabão e dispensa a etapa de lavagem, além da possibilidade de tornar o processo contínuo. Os catalisadores heterogêneos são principalmente ácidos, básicos e enzimáticos, estes também denominados biocatalisadores. Como subgrupos, podem-se definir os catalisadores heterogêneos como sendo óxidos metálicos, metais complexos, metais ativos suportados, zeólitas, resinas, membranas e lipases. (MA & HANNA, 1999).

Na França, uma planta comercial para a produção de biodiesel, baseada na tecnologia Esterfip-H desenvolvida pelo Instituto Francês de Petróleo (IFP), entrou em funcionamento, utilizando pela primeira vez um catalisador heterogêneo. O catalisador utilizado foi um óxido misto de zinco e alumínio. Esta tecnologia apresenta etapas de purificação dos produtos mais simplificadas e altos rendimentos em ésteres metílicos. No entanto, condições operacionais muito drásticas foram utilizadas (170-250 °C e 30-70 atm) (HELWANI et al., 2009).

Alguns estudos utilizam catalisadores zeolíticos na alcoólise de ésteres para síntese de biodiesel, apresentando bom rendimento. As zeólitas têm sido apontadas como catalisadores com grande potencial de uso em catálise pela sua altíssima seletividade e por evitar reações paralelas indesejadas (LUNA & SCHUCHARDT, 2001). Porém, são necessários mais estudos acerca de seu desempenho e atividade em reações de transesterificação.

Já o óxido de cálcio apresenta atividade catalítica na produção de biodiesel metílico e é viável economicamente (KOUZU et al., 2008) de modo que estudos envolvendo sua utilização como catalisador em reações de etanolise são necessários.

3.4 Zeólitas

São sólidos ácidos microporosos denominados aluminossilicatos com grande potencial como catalisadores. Seu uso ficou conhecido na indústria petrolífera por sua atividade, estabilidade e seletividade (DAVIS, 2003). Suas cavidades de dimensões moleculares são geralmente preenchidas por cátions e água. A transferência de matéria entre o espaço interior e exterior das zeólitas é limitado pelo diâmetro dos canais que as constituem. Por isso, é dito que as zeólitas apresentam seletividade de forma, uma vez que, se a reação apresenta intermediários que não se ajustam ao tamanho dos poros, ela não ocorre (LAM et al., 2010).

A estrutura cristalina é constituída por tetraedros do tipo TO_4 , onde T são os átomos de silício ou alumínio, unidos por meio de até quatro átomos de oxigênio, constituindo a unidade básica da zeólita. A Figura 5 mostra a estrutura de um zeólita faujasita.

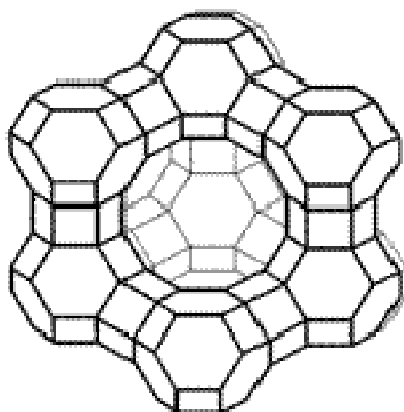


Figura 5. Zeólita do tipo faujasita

Também conhecidas como peneiras moleculares, apresentam uma série de vantagens, como a alta seletividade durante sua ação, grande área superficial interna e uma estrutura que permite sua modificação, não são tóxicas, nem corrosivas (LUNA & SCHUCHARDT, 2001). Quando há a incorporação de espécies, os sítios de ação da zeólita são modificados (DAVIS, 2003), o que permite o controle de suas forças. A força dos sítios zeolíticos depende principalmente do arranjo do esqueleto, da composição química e dos tipos de interação entre os componentes, adequando a ação catalítica a diversos tipos de transesterificação (RAMOS et al., 2008).

As zeólitas abrigam em sua estrutura óxidos metálicos alcalinos, metais alcalinos e cátions de metais alcalinos (DAVIS, 2003). Estes últimos aumentam a densidade de elétrons no esqueleto do oxigênio, influenciando a força dos sítios básicos do sólido, que também dependem da estrutura do esqueleto, dos átomos que o compõe e do modo com que as interações ocorrem. A presença de cátions pode ser controlada, adequando a acidez da zeólita para diferentes reações de transesterificação (RAMOS et al., 2008).

Suppes et al. (2004) testaram a zeólita do tipo faujasita NaY em duas temperaturas de transesterificação (120 e 150 °C), utilizando 10% de catalisador em relação à massa de óleo vegetal de soja. O tempo reacional foi de 24 horas e a razão molar de metanol e óleo foi de 6:1. O maior rendimento foi de 11,1% em ésteres para a transesterificação ocorrida a 150 °C. Já a 120 °C o rendimento foi de 9,6%.

A mesma zeólita NaY foi utilizada por Noiroj et al. (2009) na análise do rendimento de uma reação de transesterificação utilizando zeólita NaY impregnada com 10% de hidróxido de potássio. Inicialmente analisou-se a influência do tempo reacional no rendimento em ésteres. Após 3 horas de reação o rendimento em ésteres permaneceu aproximadamente constante, indicando que a variável tempo só é significativa no início da reação. A variável razão molar (metanol/óleo) também foi estudada na faixa entre 6 e 21. Embora seja sabido que a razão teórica de metanol/óleo é 3, a reação apresenta constante de equilíbrio de baixo valor, de modo que seja necessário excesso de álcool para deslocar a reação para o sentido da formação de produtos. Foi demonstrado que o aumento da temperatura promove o aumento de rendimento da reação até a razão molar de 15. Por último analisou-se a influência da quantidade de catalisador utilizado na reação de modo que o incremento na porcentagem de catalisador utilizado implicou em maior produção de ésteres.

O rendimento ótimo ocorreu a temperatura de 60°C, razão molar de metanol e óleo de 15:1 e tempo reacional de 3 horas. Foi usado, ainda nas condições ótimas, 6% de catalisador em relação à massa de óleo sob agitação de 300 rpm e o rendimento obtido foi de 91,07%. Os mesmos autores verificaram que a impregnação das zeólitas com KOH parecem aumentar a atividade catalítica até um valor máximo. Após este ponto máximo, o aumento da massa de KOH impregnada diminui o rendimento da reação. Uma explicação para este fenômeno é que o excesso de KOH pode ocluir os sítios ativos de catálise ou formar uma nova fase ativa de hidróxido de potássio, diminuindo a área superficial da zeólita, determinada pelo método BET (Brunauer-Emmet-Teller).

Já Xie et al. (2007) utilizaram a zeólita NaX também impregnada com hidróxido de sódio na proporção de 3% de massa do catalisador em relação à massa de óleo vegetal. A impregnação ocorreu a diversas proporções (4, 7, 10 e 14% em massa em relação à massa da zeólita). A transesterificação ocorreu a 65 °C durante 8 horas. Assim como Noiroj et al. (2009), os autores verificaram um pico da atividade catalítica com o aumento da impregnação

com hidróxido de sódio, seguida de uma queda no rendimento da reação. Em relação à razão molar, Xie et al. (2007) também verificaram uma relação crescente do rendimento com o aumento da razão molar metanol /óleo, obtendo rendimento máximo na razão 10:1. Ainda no mesmo estudo, a análise da influência da quantidade de catalisador no meio reacional corrobora os resultados de Noiroj et al. (2009), demonstrando que a transesterificação é dependente da quantidade de catalisador. O rendimento máximo em biodiesel, 85,6%, foi atingido para a zeólita carregada com 10% de KOH. A zeólita foi calcinada à temperatura de 110 °C durante 2 horas como etapa de preparação do catalisador a fim de que fossem desobstruídos os sítios catalíticos.

No trabalho de Brito et al. (2007) foi avaliado um reator contínuo na transesterificação de óleo residual com zeólitas do tipo Y carregadas com diversos teores de Al₂O₃. Os teores de Al₂O₃ na zeólitas Y756 e Y530 são, respectivamente, 2,9% e 5,6%. A razão molar metanol:óleo foi análoga ao trabalho de Suppes et al. (2004), 6:1 em todos os ensaios. Foram variados a temperatura (200-476°C), fluxo de óleo (1,69 – 4,91cm³/min) e tempo (7,57 – 21,99 min). À temperatura de 476 °C e tempo de 21,99 minutos, o maior rendimento (26,6%) ocorreu utilizando a zeólita Y756. A transesterificação com zeólita Y530 apresentou rendimento de 21,9%.

López et al. (2005) avaliaram a atividade catalítica das zeólitas ETS-10 (Na, K) e ETS-10 (H) na transesterificação metílica de triacetina. A zeólita ETS-10 (Na, K) foi calcinada a 500 °C e a ETS-10 (H) a 200 °C. A razão molar (metanol e triacetina) foi de 6:1 com 2% de catalisador (em relação à massa de triacetina). O sistema foi submetido à agitação de 150 rpm à temperatura de 60 °C. A zeólita ETS-10 (Na, K) apresentou conversão de quase 99% após 8 horas de reação, enquanto que zeólita ETS-10 (H) apresentou rendimento inferior a 10%. O motivo para a discrepância entre os valores de conversão pode ser explicado pelo fato dos íons alcalinos compensarem a densidade negativa da estrutura zeolítica, modificando de forma mais efetiva a basicidade da zeólita.

A zeólita ETS-10 também foi tema do trabalho de Suppes et al. (2004), onde avaliaram a zeólita na sua forma original, trocada com KOH e CsCl, originando as zeólitas K-ETS-10, Cs-ETS10 e a zeólita (K,Cs)-ETS-10. Como etapa de preparação, todas foram calcinadas a 500 °C durante 4 horas. Durante 24 horas a transesterificação metílica de óleo de soja ocorreu na razão molar 6:1 (metanol e óleo) com 10% de catalisador (em relação à massa de óleo). Foi

verificada a influência de três temperaturas no rendimento da reação, 60, 120 e 150 °C na conversão em ésteres. As zeólitas testadas apresentaram bom rendimento (ETS-10, zeólita na forma original, catalisou a reação com maior rendimento dentre elas, de 95,8%, seguida da K-ETS10, com 93,8%, Cs-ETS10 com 88,5% e (Cs,K)ETS10, com 88,1%). No mesmo trabalho, foi testada a zeólita faujasita NaX na sua forma original, assim como trocada ionicamente com potássio e césio, originando as zeólitas KX, CsX e (Cs,K)X. As zeólitas também foram calcinadas e utilizadas nas mesmas condições reacionais descritas para as zeólitas ETS-10 acima descritas. No entanto, as faujasitas apresentaram rendimento consideravelmente inferior aos titanossilicatos. Em todos os casos, a temperatura de 150 °C foi a que apresentou maior rendimento no tempo reacional de 24 horas. Entretanto, foi observado que a zeólita ETS-10 apresentou conversão de 92% em biodiesel, a 100 °C durante 3 horas, cujo tempo reacional consideravelmente menor implicaria em diminuir os custos da síntese. Ainda no mesmo estudo, afirma-se que quanto mais eletropositivo o cátion de compensação, maior a basicidade da zeólita, que está relacionada com maior conversão em ésteres. O trabalho de López et al. (2005) corrobora a explicação acima, uma vez que a transesterificação com a zeólita ETS-10 (H) apresentou rendimento em ésteres inferior a 10%, enquanto que o rendimento obtido quando o catalisador utilizado é ETS-10 (Na, K) o foi de 99% nas mesmas condições. O césio parece ser uma exceção, uma vez que seu cátion é maior que os demais e pode dificultar a troca iônica.

Shu et al. (2007) utilizaram zeólita beta modificada com La^{3+} como catalisador da transesterificação metílica de óleo de soja. Nas condições ótimas, a razão molar metanol/óleo foi 14,5, a temperatura foi 60 °C e a razão molar catalisador/óleo foi de 0,011. O tempo reacional foi de 4 horas e o rendimento foi de 48,5% em ésteres. O mesmo estudo afirma que a transesterificação com zeólita beta modificada apresenta maior conversão e estabilidade que a zeólita beta não modificada. Isto porque a modificação na zeólita aumenta o número de sítios ácidos de Bronsted na superfície externa do catalisador.

Jitiputti et al. (2006) testaram catalisadores (3% em relação à massa de óleo) na transesterificação metílica de óleo de palma e coco. A zeólita L na forma potássica, denominada KL, cuja composição teórica é dada por $(\text{K}_9)(\text{Si}_{27}\text{Al}_9\text{O}_{72}) \cdot 21\text{H}_2\text{O}$, foi impregnada com solução de KNO_3 , a fim de ser sintetizada a zeólita KNO_3/KL . O catalisador foi calcinado

por 2 horas a 600°C. A razão molar metanol/óleo foi de 6:1, velocidade angular de agitação de 350 rpm e pressão de 50 bar sob atmosfera de nitrogênio.

O rendimento ótimo para o óleo de palma foi 71,4% em ésteres, com tempo reacional de 4 horas e temperatura de 200 °C. Assim como nos trabalhos de NOIROJ et al. (2009) e Xie et al. (2007), o rendimento da reação demonstrou ser dependente do aporte de catalisador utilizado.

Já na transesterificação do óleo de coco o rendimento foi de 77,3%, obtido nas mesmas condições de temperatura e tempo reacionais. As características das condições experimentais como alta temperatura e pressão podem encarecer o processo.

Zeólitas também tem sido utilizada como suportes em reações de produção de biodiesel utilizando catálise enzimática. Macario et al., (2008) mostrou que o suporte zeolítico aumenta o rendimento em ésteres metílicos ao comparar o rendimento do catalisador suportado e da enzima livre.

Zeólitas também tem sido usada em pré-tratamento de óleo vegetal para posterior transesterificação. Foi utilizada a zeólita beta modificada para esterificação de ácidos graxos livres presentes no óleo de *Calophyllum inophyllum* (SATHYASELVABALA et al., 2010).

3.5 Óxidos metálicos

Uma das alternativas para uso como catalisadores heterogêneos em reação para produção de biodiesel são os óxidos metálicos. Estes materiais apresentam um grande potencial para uso em larga escala, uma vez que a preparação para seu uso é simples. São estáveis e tem apresentando bons resultados em reações de transesterificação, além de serem viáveis comercialmente. Além disso, podem ser dopados com cátions metálicos de modo a alterar sua força básica, que estão relacionadas com a ação catalítica. (MACLEOD et al., 2008).

Vários óxidos têm sido utilizados na transesterificação, tais como: óxido de zircônia, óxido de titânio, óxido de magnésio, óxido de cálcio, óxido de zinco, entre outros (LAM, et al., 2010).

Alumina (óxido de alumínio) também é utilizada com frequência como suporte, uma vez que aumenta a área superficial do catalisador e, conseqüentemente, sua atividade catalítica (ARZAMENDI et al., 2007).

3.5.1 Óxido de cálcio

Óxido de cálcio como catalisador tem sido estudado por sua atividade na reação de transesterificação e possibilidade de combiná-lo com outros compostos a fim de incrementar seu desempenho catalítico. Pode ser sintetizado a partir de matérias-primas de baixo custo e força básica relativamente alta (ZABETI, et al., 2009), além de apresentar disponibilidade, baixo custo e não ser corrosivo (SHARMA et al., 2010).

Kouzu et al. (2008) compararam o rendimento da transesterificação metílica utilizando catalisadores contendo cálcio. O óxido de cálcio foi o que apresentou maior atividade catalítica (93% durante 1 hora de reação e razão molar de 12:1) sob atmosfera inerte. Os demais catalisadores (hidróxido de cálcio e carbonato de cálcio) não se mostraram viáveis para a transesterificação por promoverem baixo rendimento em ésteres. O mecanismo de reação proposto pelos autores pode ser visto na Figura 6.

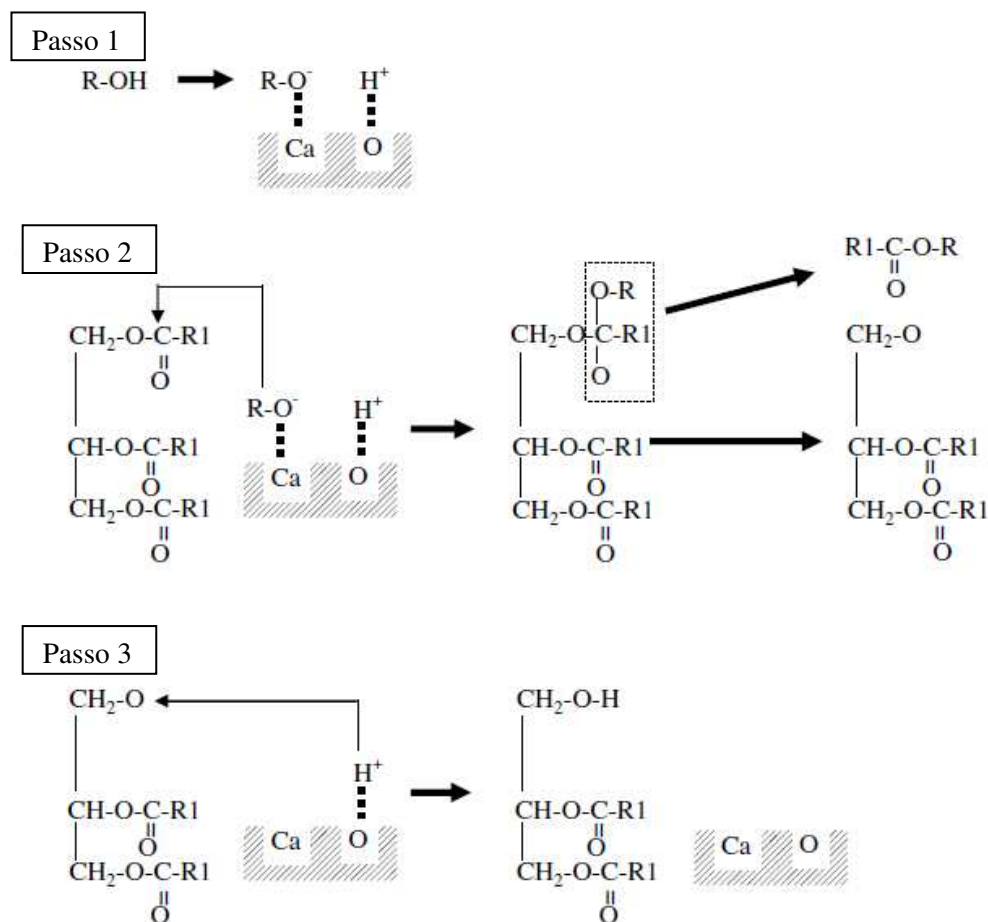


Figura 6. Mecanismo de reação proposto por Kouzu et al, 2008 para a transesterificação metálica de triacilglicerídios.

Albuquerque et al. (2008) utilizaram óxido de cálcio (14% em massa) suportado em sílica porosa na metanólise de etil-butirato sob atmosfera inerte e temperatura de 60 °C, onde o catalisador foi previamente calcinado. O estudo mostra que a interação entre o suporte e o óxido evita a lixiviação do catalisador. A análise estatística ajustadas para a regressão linear demonstra que o efeito principal sob a resposta (rendimento em ésteres) é a razão molar metanol/óleo. Utilizado o mesmo procedimento para o óleo de girassol, foi obtida uma conversão de 95% em ésteres após 5 horas de reação.

Óxidos mistos também tem sido usados como catalisadores na reação de transesterificação de óleos vegetais. Ngamcharussrivichai et al. (2008) analisaram alguns parâmetros (razão atômica Ca/Zn no catalisador preparado, quantidade de catalisador, razão

molar metanol/óleo, tempo de reação e teor de água no éster produzido) na transesterificação metálica de óleo de palma utilizando como catalisador CaO.ZnO. Um dos possíveis fatores do alto rendimento obtido (acima de 94%) foi o aumento da área superficial promovido pela combinação de ambos os óxidos. Para estes valores de conversão, a reação ocorreu a 60 °C, com 10% de catalisador em relação a massa de óleo utilizada, razão molar de 30 moles de metanol para 1 mol de óleo, uma hora de reação com razão Ca/Zn de 0,25. Outra observação relevante do estudo é que a combinação dos óxidos permite uma menor temperatura de calcinação necessária para ativação dos óxidos. A reutilização do catalisador é possível, de modo a manter o rendimento de biodiesel acima de 90% em até três processos reacionais posteriores.

Arzamendi et al. (2008) testaram catalisadores contendo metais alcalinos e metais alcalinos-terrosos em rotas homogêneas e heterogêneas. O único reagente com um metal alcalino-terroso testado que apresentou atividade catalítica significativa foi o óxido de cálcio não-calcinado. A reação foi conduzida a 50° C, sob pressão atmosférica, nas concentrações de 12 moles de metanol para 1 mol de óleo, com 0,2% de catalisador em relação a massa de óleo utilizada. O rendimento em biodiesel utilizando CaO não-calcinado foi de 90%. Já a reação com CaO calcinado obteve rendimento bastante inferior (1,5% em ésteres). Uma explicação possível é que a calcinação diminui a área superficial do catalisador diminuindo os sítios básicos expostos. Além disso, sítios básicos fortes como os necessários para a catálise de reações de transesterificação não aparecem com calcinação sem atmosfera inerte.

Macleod et al., (2008) testaram óxido de cálcio combinado com sais de metais alcalinos. A transesterificação metálica de óleo de canola utilizando óxido de cálcio combinado com nitrato de sódio obteve 100% de rendimento. A reação foi conduzida durante 3 horas, a 60 °C, 0,2g de catalisador, razão molar metanol/óleo de 6:1 e 600 rpm de agitação. Foram utilizados 165 mL de óleo vegetal e o catalisador formado foi calcinado. O mesmo rendimento foi obtido para óxido de cálcio combinado com nitrato de potássio, nas mesmas condições reacionais. Óxido de cálcio combinado com óxido de lítio também obteve alta conversão (99%). Reações com óxido de cálcio combinados com LiNO₃, NaNO₃ e KNO₃ (sem calcinação) também apresentaram bons resultados, sendo 85%, 98% e 90%, respectivamente.

Kawashima et al. (2008) testaram trinta óxidos metálicos contendo diferentes metais como catalisadores em reação de transesterificação com óleo de canola a 60 °C, razão molar óleo/metanol de 1:6 e tempo de reação de 10 horas. Os compostos contendo cálcio mostraram maior rendimento em ésteres metílicos, atingindo 92% nas condições citadas. Este rendimento superior aos demais óxidos pode ser explicado, entre outros, pela força básica dos sítios de ação dos catalisadores contendo cálcio. Ainda no mesmo estudo os catalisadores contendo cálcio apresentam maior durabilidade, atingindo rendimento acima de 80% entre cinco e sete reações de transesterificação.

Zhu et al. (2006) utilizaram como catalisador sintetizado pelo óxido de cálcio imerso em solução de carbonato de amônio a fim de aumentar a basicidade do composto formado. Inicialmente foi analisado o fator temperatura. Os autores demonstram que o aumento da temperatura favorece o rendimento em biodiesel, sendo a faixa analisada de 50 a 70 °C, de modo a evitar a ebulição e conseqüente perda de metanol. Assim como para a maioria dos demais catalisadores heterogêneos, a conversão em ésteres foi baixa durante a primeira hora, uma vez que a transferência de massa ocorre de modo menos pronunciado quando reagentes e catalisadores se encontram em fases distintas. Após 2,5 horas de reação o rendimento teve pouca variação ao longo do tempo. A análise da produção de biodiesel e a porcentagem de catalisador utilizado corroboram os demais estudos que afirmam que a quantidade de catalisador aumenta o rendimento reacional, tendo um valor máximo com seguinte queda na conversão. A reação de transesterificação metílica utilizando óleo de pinhão manso foi otimizada de modo que as condições experimentais ótimas foram: temperatura de 70 °C, tempo reacional de 2,5 horas, 1,5% de catalisador em massa e razão molar metanol/óleo de 9:1. O rendimento em ésteres foi de 93%. O catalisador foi calcinado a 900 °C para ativação do catalisador.

Zhu et al. (2006) também utilizaram óxido de cálcio na síntese de ésteres metílicos a partir do óleo de pinhão-manso. O catalisador foi calcinado a 900 °C e a reação ocorreu durante 2,5 horas, a 70 °C e 1,5% de massa do catalisador em relação à massa de óleo. A razão molar metanol/óleo foi de 9:1. O rendimento em ésteres foi de 93%.

Liu et al. (2008) estudou os efeitos da razão molar de óleo de soja e metanol, a temperatura de reação, a porcentagem de catalisador e umidade do mesmo na produção de biodiesel. O maior rendimento em ésteres (93%) ocorreu a 65 °C com adição de 8% de massa

de CaO em relação à massa de óleo e tempo reacional de 3 horas. A razão molar ótima foi de 12:1 (metanol/óleo).

Alguns trabalhos estudaram a reação de transesterificação metílica em ambiente pressurizado. O limite máximo da temperatura da transesterificação é determinado pelo ponto de ebulição do álcool utilizado no processo. Com o aumento da pressão, a reação pode ocorrer em faixas de temperatura maiores sem que o álcool entre em ebulição e haja perda de reagente. Vujicic et al. (2009) analisaram o rendimento em ésteres metílicos sob pressão (15 bar). Obteve rendimento de 91% em 5,5 horas de reação. Foi utilizado 1% de catalisador em relação à massa total de reagentes à temperatura de 80 °C. A razão molar utilizada é considerada baixa, sugerindo que o aumento da pressão requer menor quantidade de reagentes em excesso para ocorrência da reação. No entanto, o aumento necessário aumenta os custos da produção.

Desta forma, com base na revisão da literatura, é possível verificar que os fatores que influenciam o rendimento em ésteres envolvendo catalisadores zeolíticos e óxidos são: temperatura, razão molar de óleo vegetal e o álcool utilizado, tempo reacional e porcentagem de catalisador em relação à massa de óleo.

3.6 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de hidrogênio

O fenômeno da ressonância magnética nuclear ocorre quando ondas de rádio-frequência incidem sobre uma amostra contendo um isótopo com spin nuclear maior que zero na presença de um campo magnético. Na ressonância magnética nuclear de hidrogênio, os átomos de hidrogênio presentes na amostra emitem energia absorvida em frequências específicas. Esta energia emitida é detectada e analisada por meio de gráficos.

Embora as técnicas cromatográficas sejam mais difundidas para análise do rendimento em biodiesel, a ressonância magnética nuclear (RMN), em especial a ressonância magnética nuclear de hidrogênio (^1H -RMN) tem sido apontada como uma técnica eficiente na análise de ésteres. Gelbard et al. (1995) mostram que os resultados obtidos para análise de biodiesel por cromatografia apresentam boa concordância com os resultados obtidos por ^1H -RMN.

Os espectros de ^1H -RMN apresentam sinais referentes aos átomos de hidrogênio presentes na molécula da amostra. O método analítico proposto por Gelbard et al. (1995) relaciona a

área das integrais do espectro de modo a obter a conversão em ésteres. Na análise de biodiesel etílico são analisados os sinais referentes aos hidrogênios ligados ao carbono alfa e aos hidrogênios presentes no grupo CH₂ da etoxila. (GARCIA, 2006).

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Material

Para a realização dos experimentos de transesterificação foram utilizados óleo de soja refinado comercial, álcool etílico absoluto da marca Synth (P.A., 99,5%) e, como catalisadores, zeólita do tipo faujasita NaY (Fábrica Carioca de Catalisadores) e óxido de cálcio (VETEC).

4.2 Métodos

Para que a transesterificação etílica de óleo de soja tenha sido estudada, foi necessária uma análise das condições experimentais que influenciam a rota sintética de produção de biodiesel. A revisão bibliográfica permite uma ampla observação destas condições.

4.2.1 Caracterização físico-química do óleo de soja refinado

O óleo de soja refinado foi caracterizado quanto aos aspectos a seguir:

4.2.1.1 Índice de Acidez

É a massa em miligramas de hidróxido de potássio necessária para neutralizar os ácidos graxos presentes nas em um grama de óleo. A metodologia utilizada foi de acordo com a norma Cd 3a-63 da American Oil Chemists' Society (AOCS, 2008).

A mistura reacional foi composta por uma mistura 50/50 % em volume de isopropanol e tolueno e, então, adicionada uma solução alcoólica indicadora de fenolftaleína 1%. Por fim, foi feita a titulação do óleo com solução de hidróxido de potássio $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ padronizada.

4.2.1.2 Teor de umidade e material volátil

O óleo foi mantido em estufa durante 24 horas à temperatura de 105 °C, de acordo com a ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS (AOAC, 2007).

4.2.1.3 Índice de saponificação

O índice de saponificação é a medida de miligramas de hidróxido de potássio necessária para saponificar 1 g da amostra de óleo. O método para esta análise é o Cd 3-25 (AOCS, 2008).

O procedimento consistiu em adicionar 50 mL uma solução alcoólica 0,5 mol.L⁻¹ de hidróxido de potássio em uma massa de óleo. Aquece-se a mistura em banho e aguardou-se seu resfriamento. A mistura foi então titulada com uma solução padronizada de ácido clorídrico 0,5 mol.L⁻¹, utilizando, como indicador, uma solução de fenolftaleína.

4.2.2 Planejamento experimental

Os dados necessários para a análise foram coletados seguindo o planejamento experimental estatístico para a condução dos experimentos. A metodologia utilizada é descrita por Barros Neto et al. (2002) cujo objetivo é obter com precisão a influência de cada fator na resposta e uma superfície de resposta com um ponto máximo da curva. Deste modo é possível saber as condições experimentais correspondente ao ponto ótimo.

Diante desta perspectiva, são chamadas de fatores as variáveis independentes que serão:

- temperatura de reação;
- razão molar de etanol em relação ao óleo vegetal;
- tempo de reação .

Já a variável dependente é chamada de resposta e, neste caso, é o rendimento em ésteres etílicos obtido por RMN-H¹.

Para isso foi utilizado o planejamento central composto, cuja matriz de experimentos está descrita na Tabela 1

Tabela 1. Níveis e valores absolutos dos fatores. Planejamento central composto

| | Níveis | | | | |
|-------------------------|----------------|-----------|----------|----------|----------------|
| | - 1,682 | -1 | 0 | 1 | + 1,682 |
| Temperatura (°C) | 43,2 | 50 | 60 | 70 | 76,8 |
| Razão Molar | 8,6 | 10 | 12 | 14 | 15,4 |
| Tempo (h) | 2,2 | 2,5 | 3 | 3,5 | 3,8 |

As variáveis estão na forma codificada. Os valores absolutos das variáveis, por sua vez, foram definidos ao final dos testes preliminares. Foi utilizado um planejamento 2³ completo, com seis pontos axiais e cinco pontos centrais. O valor mínimo do nível está simbolizado pelo sinal -1,682 e o valor máximo está simbolizado pelo sinal +1,682. As repetições em torno do ponto central designadas pelo número zero na Tabela 2 são necessárias para se verificar se o modelo é preditivo ou não no nível de 95% de confiança por meio da Análise de Variância (ANOVA).

Tabela 2. Planejamento composto central (variáveis codificadas).

| Ensaio | Tempo | Temperatura | Razão Molar |
|---------------|--------------|--------------------|--------------------|
| 1 | -1 | -1 | -1 |
| 2 | +1 | -1 | -1 |
| 3 | -1 | +1 | -1 |
| 4 | +1 | +1 | -1 |
| 5 | -1 | -1 | +1 |
| 6 | +1 | -1 | +1 |
| 7 | -1 | +1 | +1 |
| 8 | +1 | +1 | +1 |
| 9 | -1,682 | 0 | 0 |
| 10 | +1,682 | 0 | 0 |
| 11 | 0 | -1,682 | 0 |
| 12 | 0 | +1,682 | 0 |
| 13 | 0 | 0 | -1,682 |
| 14 | 0 | 0 | +1,682 |
| 15 | 0 | 0 | 0 |
| 16 | 0 | 0 | 0 |
| 17 | 0 | 0 | 0 |
| 18 | 0 | 0 | 0 |
| 19 | 0 | 0 | 0 |

O modelo encontrado pode ser do tipo linear ou quadrático. Como os dados reportados da literatura indicam que há grande possibilidade do modelo a ser encontrado ser do tipo quadrático, foi feito o planejamento experimental expandido. A equação que descreve um modelo quadrático está mostrada na equação 1, que descreve a contribuição dos fatores na resposta.

$$Y(x_1, x_2, x_3) = b_0 + b_1x_1 + b_{11}x_1^2 + b_2x_2 + b_{22}x_2^2 + b_3x_3 + b_{33}x_3^2 + b_{12}x_1x_2 + b_{13}x_1x_3 + b_{23}x_2x_3 + b_{123}x_1x_2x_3$$

Equação 1

Onde Onde: Y = resposta em estudo; b = coeficientes da equação; x_1 , x_2 e x_3 = variáveis independentes.

As superfícies de respostas permitem uma observação visual de como as variáveis reacionais interferem na conversão em ésteres.

Já as curvas de nível são importantes para que, visualmente, se observe os fatores de forma combinada.

Para que um modelo seja considerado adequado é necessário que este não apresente falta de ajuste e apresente regressão significativa. O gráfico de resíduos, por sua vez, não deve apresentar nenhum tipo de estrutura, ou seja, os pontos devem estar distribuídos de forma aleatória.

A Tabela 3 mostra a análise de variância e alguns parâmetros estudados.

Tabela 3. Análise de Variância

| Fonte de variação | Soma Quadrática | Grau de Liberdade | Média quadrática |
|-------------------|--|-------------------|-------------------------------------|
| Regressão | $SQ_R = \sum_i^m \sum_j^{n_i} (\hat{y}_i - \bar{y})^2$ | $p - 1$ | $MQ_R = \frac{SQ_R}{p - 1}$ |
| Resíduos | $SQ_r = \sum_i^m \sum_j^{n_i} (y_{ij} - \hat{y}_i)^2$ | $n - p$ | $MQ_r = \frac{SQ_r}{n - p}$ |
| Falta de ajuste | $SQ_{faj} = \sum_i^m \sum_j^{n_i} (y_i - \hat{y}_i)^2$ | $m - p$ | $MQ_{faj} = \frac{SQ_{faj}}{m - p}$ |
| Erro puro | $SQ_{ep} = \sum_i^m \sum_j^{n_i} (y_i - \bar{y}_i)^2$ | $n - m$ | $MQ_{ep} = \frac{SQ_{ep}}{n - m}$ |
| Total | $SQ_T = \sum_i^m \sum_j^{n_i} (y_{ij} - \bar{y}_i)^2$ | $n - 1$ | |

SQ_r é a soma quadrática residual.

SQ_R é a soma quadrática devido a regressão.

SQ_T é a soma quadrática ao redor da média.

p representa o número de parâmetros do modelo.

m representa o número de níveis dos fatores.

n é o total de observações.

$$F_{\text{calculado}} = \frac{MQ_r}{MQ_T} \quad \text{Equação 2}$$

$$R^2 = \frac{SQ_R}{SQ_T} \quad \text{Equação 3}$$

4.2.2.1 Análise por RMN- H^1

A análise da conversão em ésteres foi feita por meio de espectroscopia de ressonância magnética nuclear de hidrogênio. O espectrômetro utilizado é da marca Bruker (Ultrashield, Ultra Long Hold Time) 400 MHz/54 mm.

Foram diluídos 80 μL da amostra em 500 μL de clorofórmio deuterado com 1% de tetrametilsilano (TMS), este último utilizando a fim de calibração do aparelho.

Após obtenção dos espectros, foram calculadas as áreas referentes aos picos relativos a cada espécie química. Depois, foi feita uma relação entre as áreas referentes à absorção dos átomos de hidrogênio ligados a diferentes átomos. O software utilizado para análise dos dados

foi o Bruker Topspin 2.1. Foi utilizado um fator de correção, a fim de aumentar a precisão dos dados obtidos.

4.2.3 Testes catalíticos com catalisador zeolítico

As zeólita escolhida baseada na revisão bibliográfica foi a faujasita NaY doada pela Fábrica Carioca de Catalisadores (FCCSA) na forma de suspensão aquosa com aproximadamente 30% de sólido.

As amostras foram filtradas a vácuo e então seca em estufa por 2 horas. Esta etapa é importante para retirar água adsorvida na superfície do catalisador. Posteriormente a zeólita foi impregnada com uma solução de hidróxido de potássio na proporção de 10% (massa) em relação à massa da zeólita durante 24 horas. Por fim, a zeólita foi mantida em estufa a 110 °C por 24 horas.

O procedimento para tratamento e uso das zeólitas foi baseado no trabalho de Noiroj et al. (2009).

A amostra de óleo de soja refinado (25 g) foi colocada em um recipiente de vidro e inserida em um sistema de agitação magnética sendo aquecido a temperaturas descritas no planejamento experimental em banho-maria. Após estabilização da temperatura, o etanol foi misturado ao óleo juntamente com 1,5 g de catalisador (6% em relação à massa de óleo). O tempo reacional também variou conforme o planejamento experimental.

Após o tempo reacional, a mistura foi colocada em um funil de separação a fim de obter a separação total das fases éster, glicerol e catalisador e foi mantida no funil por aproximadamente 12 horas. A fase éster foi seca em 6,25 g de sulfato de sódio anidro a fim de eliminar umidade da amostra obtida.

4.2.4 Testes catalíticos com óxido de cálcio

O catalisador mássico óxido de cálcio foi submetido a um pré-tratamento antes de ser utilizado na reação de transesterificação. Segundo Granados et al. (2010), a atividade catalítica

do óxido de cálcio pode ser prejudicada pela presença de moléculas de água adsorvidas na sua superfície. O pré-tratamento consiste na secagem do óxido em estufa a 120 °C e posterior calcinação sob atmosfera de ar em mufla por em uma temperatura de 550 °C por 5 horas (LIU et al., 2008). Por último, o catalisador calcinado foi colocado em uma dessecador para que não absorvesse umidade do ar.

A metodologia de transesterificação utilizando óxido de cálcio foi baseada no estudo de (LIU et al., 2008). Inicialmente foram misturados etanol 2 g de óxido de cálcio (marca Vetec), que corresponde a 8% de catalisador em relação à massa de óleo. Esta mistura foi submetida à agitação magnética por 40 minutos. Após este tempo, a mistura catalítica foi transferida ao erlenmeyer contendo o óleo de soja refinado (25 g), que havia sido submetido, minutos antes, à temperatura nas condições experimentais descritas no planejamento experimental. O recipiente contendo o sistema óleo-etanol-catalisador foi mantido em banho-maria e sob agitação durante todo o tempo reacional.

Depois da reação cessada, a mistura foi levada ao rota-evaporador acoplado a uma bomba de vácuo a fim de retirar o etanol remanescente da mistura, como mostrado na Figura 7.



Figura 7. Rota-evaporador acoplado a bomba de vácuo

Depois que todo etanol foi evaporado, a mistura foi colocada em um funil de separação durante 48 horas para a separação das fases. A fase éster foi retirada após este tempo e centrifugada, de modo com que o catalisador remanescente ou glicerol pudessem ser separados da fase biodiesel. Por último, as amostras foram pesadas. Como a leitura na balança não foi possível devido aos valores lidos não estabilizarem, pensou-se na hipótese de etanol residual no biodiesel. Assim, as amostras foram levadas à estufa na temperatura de 100 °C durante 2 horas de modo a evaporar o etanol. As amostras foram pesadas novamente, desta vez com sucesso, e os valores lidos foram anotados.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização físico-química do óleo de soja refinado

O índice de acidez do óleo de soja refinado foi de 0,3 mg KOH/g em ácido graxos livres, o que dispensa um tratamento prévio a transesterificação com ambos os catalisadores. A acidez é um parâmetro qualitativo de óleos vegetais, influenciando na qualidade do biodiesel obtido a partir dele. A umidade do óleo de soja foi 0,18% de água presente no óleo analisado. O índice de saponificação do óleo de soja refinado foi de 175,22 mg KOH/g.

5.2 Transesterificação com NaY impregnada com KOH

Os resultados da transesterificação de óleo de soja utilizando a zeólita faujasita para produção de biodiesel estão apresentados na Tabela 4.

Tabela 4. Valores experimentais da variável dependente (resposta) para o biodiesel de soja

| Ensaio | Variáveis independentes | | | Variável dependente (resposta) |
|---------------|--------------------------------|-------------------------|--------------------|---------------------------------------|
| | Tempo (h) | Temperatura (°C) | Razão Molar | Conversão |
| 1 | 2,5 (-1) | 50 (-1) | 10 (-1) | 7,78 |
| 2 | 3,5 (+1) | 50 (-1) | 10 (-1) | 6,69 |
| 3 | 2,5 (-1) | 70 (+1) | 10 (-1) | 12,30 |
| 4 | 3,5 (+1) | 70 (+1) | 10 (-1) | 8,39 |
| 5 | 2,5 (-1) | 50 (-1) | 14 (+1) | 7,78 |
| 6 | 3,5 (+1) | 50 (-1) | 14 (+1) | 6,82 |
| 7 | 2,5 (-1) | 70 (+1) | 14 (+1) | 13,98 |
| 8 | 3,5 (+1) | 70 (+1) | 14 (+1) | 14,11 |
| 9 | 2,2 (-1,682) | 60 (0) | 12 (0) | 8,90 |
| 10 | 3,8 (+1,682) | 60 (0) | 12 (0) | 9,01 |
| 11 | 3 (0) | 43,2 (-1,682) | 12 (0) | 5,97 |
| 12 | 3 (0) | 76,8 (+1,682) | 12 (0) | 7,29 |
| 13 | 3 (0) | 60 (0) | 8,6 (-1,682) | 10,71 |
| 14 | 3 (0) | 60 (0) | 15,4 (+1,682) | 12,61 |
| 15 | 3 (0) | 60 (0) | 12 (0) | 6,63 |
| 16 | 3 (0) | 60 (0) | 12 (0) | 6,30 |
| 17 | 3 (0) | 60 (0) | 12 (0) | 6,05 |
| 18 | 3 (0) | 60 (0) | 12 (0) | 5,77 |
| 19 | 3 (0) | 60 (0) | 12 (0) | 6,24 |

Por meio da análise dos resultados obtidos para o planejamento experimental central composto, pode-se analisar a influência dos fatores na conversão em ésteres obtida por ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN- H^1).

A análise estatística foi feita utilizando o programa STATSOFT, 2006. Foi obtida a Tabela 5 que mostra os efeitos das variáveis sobre a resposta, em negrito os efeitos que se mostraram significativos.

Tabela 5. Efeitos das variáveis sobre a resposta.

| Fatores | Efeitos | MS Erro Puro | p | -95 | 95 |
|---------------------------|----------------|---------------------|----------|------------|-----------|
| Média | 6,179605 | 0,691556 | 0,000002 | 5,78936 | 6,569846 |
| Efeitos principais | | | | | |
| (1)Temperatura (L) | 3,336968 | 0,837822 | 0,000040 | 2,86330 | 3,810632 |
| Temperatura (Q) | 0,436700 | 0,837919 | 0,062506 | -0,03655 | 0,909954 |
| (2)Tempo (L) | 0,436700 | 0,837822 | 0,013469 | -1,21738 | -0,251290 |
| Tempo (Q) | -0,734335 | 0,837919 | 0,000232 | 1,80144 | 2,824348 |
| Razão Molar (L) | 2,312895 | 0,837822 | 0,000578 | 1,21393 | 2,156604 |
| (3)Razão Molar (Q) | 1,685269 | 0,837919 | 0,000020 | 3,43945 | 4,367710 |
| Interação 1L e 2L | 3,903580 | 1,094723 | 0,044513 | -1,26275 | -0,025551 |
| Interação 1L e 3L | -0,644150 | 1,094723 | 0,001966 | 0,98700 | 2,224199 |
| Interação 2L e 3L | 1,605600 | 1,094723 | 0,020577 | 0,20895 | 1,446149 |

Das variáveis estudadas, todas foram significativas, assim como as interações entre elas, como pode ser visto na Tabela 5. Os fatores temperatura e razão molar apresentaram efeito positivo sobre a resposta, o que significa que, quanto maior os valores absolutos destas variáveis, maior é a conversão em ésteres. Já o fator tempo apresenta efeito negativo sobre o rendimento.

Como foi não foi necessário excluir nenhum efeito, já que todos tiveram significância, foi feita uma Análise de Variância (Tabela 6) para que fosse analisado se o modelo é preditivo ou não, ou se o mesmo apresenta falta de ajuste, por meio do teste F.

Tabela 6: Análise de Variância (ANOVA) para o ajuste, pelo método de mínimos quadrados, para o modelo central composto - linear.

| Fonte de Variação | Soma Quadrática | N. de G. de liber. | Média Quadrática |
|--|------------------------|---------------------------|-------------------------|
| Regressão | 120,54 | 9 | 13,39 |
| Resíduos | 21,35 | 9 | 2,37 |
| Falta de ajuste | 20,95 | 5 | 4,19 |
| Erro puro | 0,39 | 4 | 0,10 |
| Total | 141,89 | 18 | |
| % de variação explicada | | 84,95 | |
| % máxima de variação explicável | | 97,72 | |

O valor de R^2 (coeficiente de determinação) indica que o modelo explica 84,95% das variações do rendimento em ésteres.

Para avaliar o modelo gerado, é necessário fazer o teste F, que consiste na comparação entre os valores de F calculado e F tabelado. Se o valor de F calculado for maior que o valor de F tabelado, pode-se dizer que a o modelo é preditivo. A Tabela 7 mostra os valores de F tabelado e F calculado, mostrando que o modelo apresenta regressão significativa.

Para observar se o modelo apresenta falta de ajuste, é também necessário observar os valores de F calculado e F observado. Se F calculado for maior que F tabelado, o modelo apresenta falta de ajuste e, portanto, não é o mais adequado.

Tabela 7: Teste F de determinação da significância e falta de ajuste do modelo

| | F calculado | F Tabelado | Resultado |
|------------------------|-------------|------------|----------------------------------|
| Significância | 5,64 | 3,18 | Significativo |
| Falta de ajuste | 42,21 | 6,26 | Apresenta falta de ajuste |

A equação do modelo gerado é

$$\text{Conversão} = 6,17 + 3,37 T - 0,73 t + 2,31t^2 + 1,69 RM + 3,9 RM^2 - 0,64 T t + 1,6 T RM + 0,83 t RM$$

onde

T = temperatura

t = tempo

RM = razão molar.

Foram feitas superfícies de respostas de modo que fosse possível observar o efeito das variáveis independentes sobre as respostas e tendências do rendimento em ésteres.

A Figura 8 mostra como a conversão em ésteres varia com o aumento da temperatura, que tem um efeito linear no rendimento. Tempo reacional, por sua vez, apresenta uma influencia quadrática, de modo que valores com maior rendimento se encontram na região dos pontos axiais.

A temperatura apresenta um efeito positivo sobre a conversão em ésteres, uma vez que diminui a viscosidade do óleo e promove um incremento na taxa de reação (LEUNG et al., 2010). No entanto, existem limitações experimentais para o uso de temperaturas reacionais altas, uma vez que o etanol apresenta temperatura de ebulição a 78,4 °C, à pressão ambiente. Temperaturas acima deste valor podem causar a perda de reagente do meio reacional.

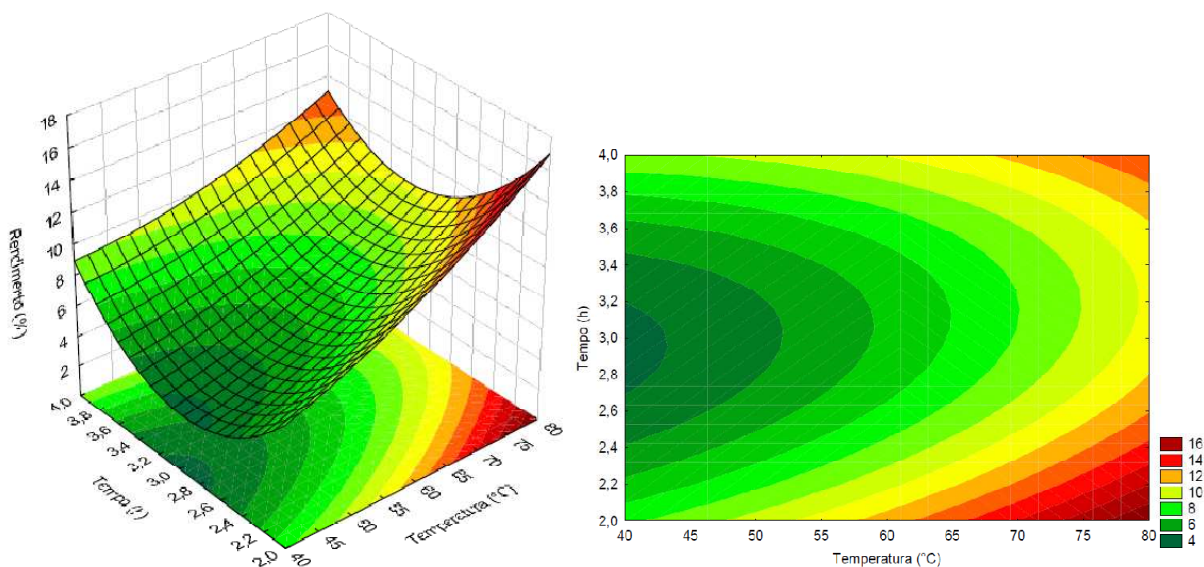


Figura 8. Superfície de resposta e curva de nível para a influência da temperatura e do tempo de reação na conversão em ésteres

A Figura 9 mostra a influência dos fatores temperatura e tempo no rendimento em ésteres. A superfície descreve o comportamento de ambas as variáveis na influência na conversão de biodiesel. Independente do tempo de reação, razões molares maiores influenciaram positivamente a conversão. De acordo com a superfície obtida, razões molares etanol:óleo acima de 15 colaboraram com o aumento da conversão em ésteres. É necessário, entretanto, notar que o aumento da razão molar a valores mais altos pode dificultar o processo de síntese de biodiesel. Uma vez que é necessário recuperar o etanol remanescente após o término da transesterificação, o excesso do mesmo pode demandar mais energia e tempo, encarecendo o produto final (LEUNG, 2010).

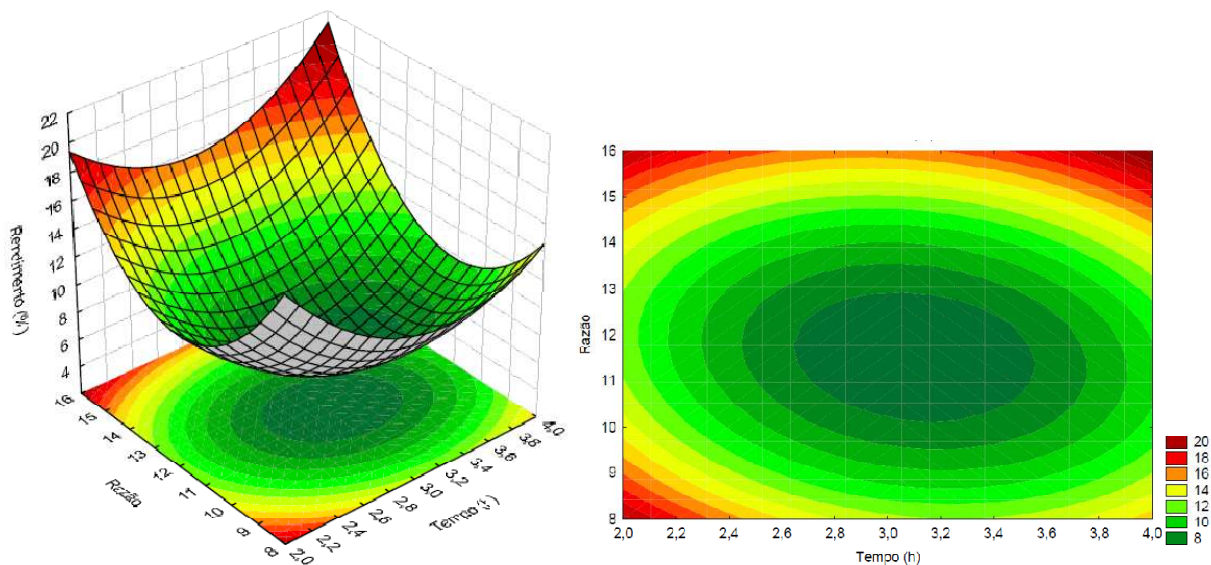


Figura 9. Superfície de resposta e curva de nível para a influência da razão molar e do tempo de reação na conversão em ésteres

O maior valor de conversão ocorreu a 70 °C, com razão molar etanol/óleo 14:1 e tempo de reação de 3,5 horas.

Noiroj et al. (2009) descreve a influência do tempo na transesterificação metílica utilizando como catalisador a zeólita NaY impregnada com hidróxido de potássio. A proporção de catalisador na mistura reacional foi a mesma utilizada para o planejamento experimental central composto que foi utilizado neste trabalho. Noiroj et al. (2009) mostra que a conversão em ésteres varia linearmente com o tempo entre 2 e 3 horas de reação. Após este período, o rendimento da reação não se altera, indicando que a variação de tempo não mais influencia a conversão em ésteres.

A razão molar foi o fator que apresentou maior influência na conversão em ésteres, como mostra o valor de probabilidade, p . Quanto menor o valor de p , maior a influência do fator na resposta. A Figura 10 mostra a influência dos fatores razão molar e temperatura no rendimento em ésteres.

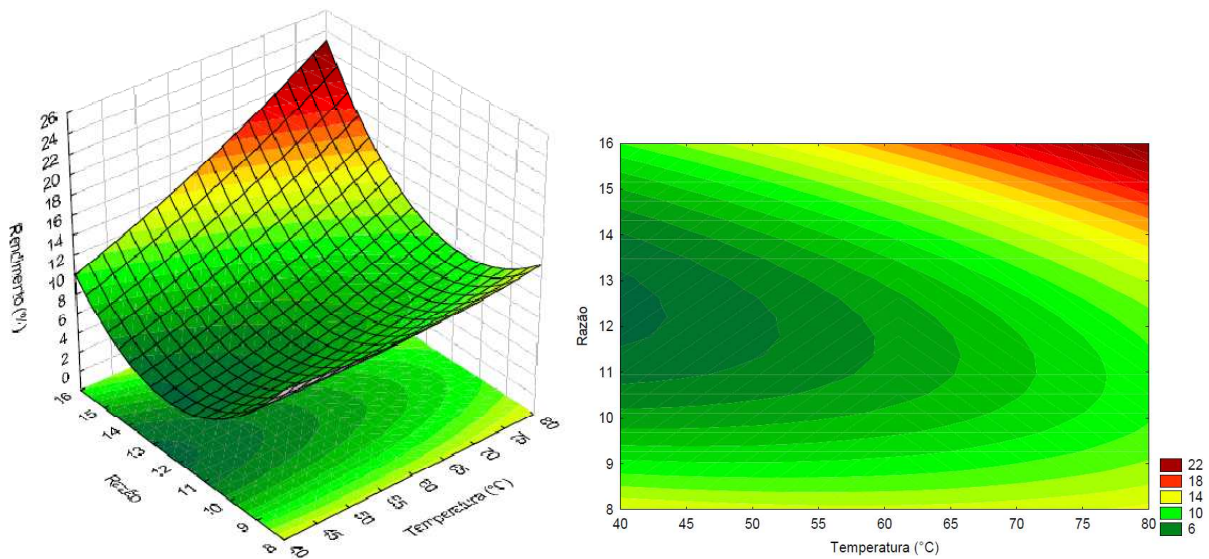


Figura 10. Superfície de resposta e curva de nível para a influência da razão molar e da temperatura na conversão em ésteres

Noiroj et al. (2009) também estuda a influência da razão molar na transesterificação metílica de óleo de soja. Ele observa que, para razões molares metanol/óleo acima de 15:1, não há aumento da conversão de biodiesel com o aumento dos níveis da variável.

O espectro de RMN- H^1 do biodiesel do ponto de maior conversão sintetizado está apresentado visto na Figura 11.

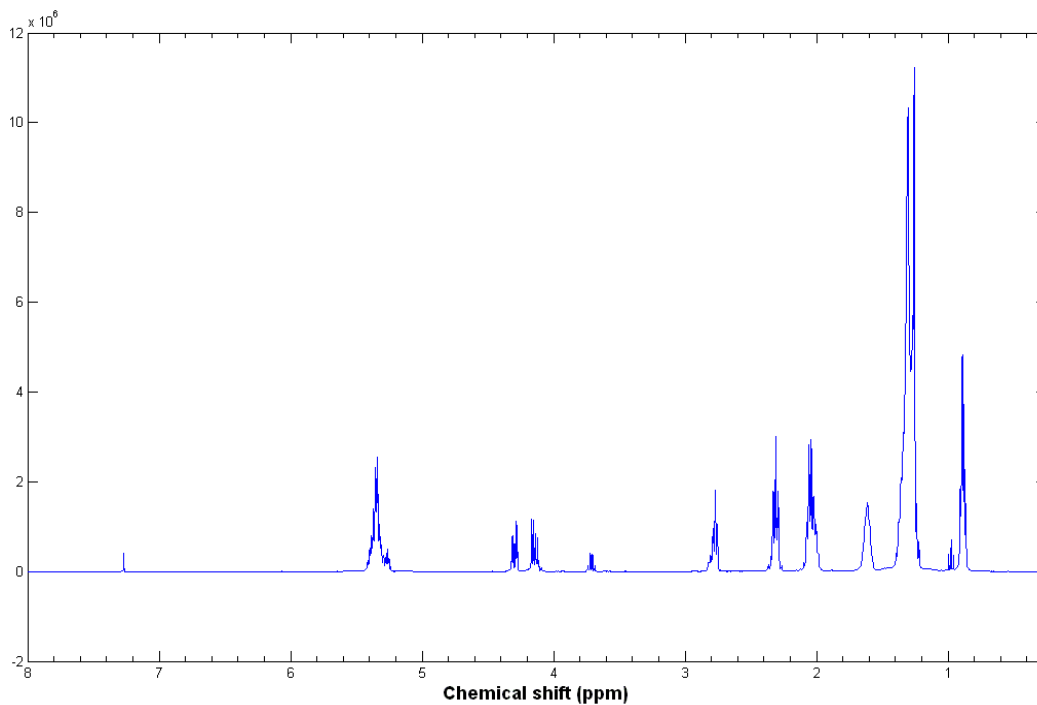


Figura 11. Espectro do RMH- H^1 da mistura de ésteres produzidos por zeólita faujasita

5.3 Transesterificação com óxido de cálcio

Os resultados da transesterificação de óleo de soja para produção de biodiesel estão apresentados Tabela 8.

Tabela 8. Valores experimentais da variável dependente (resposta) para o biodiesel de soja

| Ensaio | Variáveis independentes | | | Variável dependente (resposta) |
|---------------|--------------------------------|-------------------------|--------------------|---------------------------------------|
| | Tempo (h) | Temperatura (°C) | Razão Molar | Conversão |
| 1 | 2,5 (-1) | 50 (-1) | 10 (-1) | 8,30 |
| 2 | 3,5 (+1) | 50 (-1) | 10 (-1) | 5,69 |
| 3 | 2,5 (-1) | 70 (+1) | 10 (-1) | 7,59 |
| 4 | 3,5 (+1) | 70 (+1) | 10 (-1) | 9,12 |
| 5 | 2,5 (-1) | 50 (-1) | 14 (+1) | 8,32 |
| 6 | 3,5 (+1) | 50 (-1) | 14 (+1) | 5,48 |
| 7 | 2,5 (-1) | 70 (+1) | 14 (+1) | 9,74 |
| 8 | 3,5 (+1) | 70 (+1) | 14 (+1) | 7,86 |
| 9 | 2,2 (-1,682) | 60 (0) | 12 (0) | 6,99 |
| 10 | 3,8 (+1,682) | 60 (0) | 12 (0) | 5,95 |
| 11 | 3 (0) | 43,2 (-1,682) | 12 (0) | 4,63 |
| 12 | 3 (0) | 76,8 (+1,682) | 12 (0) | 5,89 |
| 13 | 3 (0) | 60 (0) | 8,6 (-1,682) | 4,53 |
| 14 | 3 (0) | 60 (0) | 15,4 (+1,682) | 6,67 |
| 15 | 3 (0) | 60 (0) | 12 (0) | 11,66 |
| 16 | 3 (0) | 60 (0) | 12 (0) | 5,24 |
| 17 | 3 (0) | 60 (0) | 12 (0) | 5,85 |
| 18 | 3 (0) | 60 (0) | 12 (0) | 5,13 |
| 19 | 3 (0) | 60 (0) | 12 (0) | 5,07 |

Após 48 horas, tempo necessário para a separação das fases, foi possível observar as fases éster (fase superior) e fase glicerol e catalisador (depositada no fundo do funil de separação), como mostra a Figura 12.



Figura 12. Funil de separação contendo as fases éster e fase glicerol e catalisador depositados no fundo

De posse dos dados descritos na tabela acima, foi possível construir a Figura 7 mostrando o efeito dos fatores sobre a resposta (rendimento em ésteres).

A análise dos dados da Tabela 9 permite afirmar que nenhum dos fatores analisados se mostrou significativo para um nível de significância de 95%, assim como não foram significativas as interações entre as variáveis independentes. Por esse motivo, não foi feita a Análise de Variância (ANOVA) para que fossem analisados os efeitos dos fatores sobre as respostas. Foi retirado o ponto experimental 15, repetição em torno do ponto central, uma vez que apresentou uma discrepância em relação aos demais pontos.

Tabela 9. Influência dos fatores na conversão em biodiesel

| Variável | Efeito | MS Erro Puro | p |
|---------------------------|---------------|---------------------|----------|
| Média Global | 6,51440 | | 0,000151 |
| Efeitos principais | | | |
| (1)Temperatura (L) | 1,26424 | 5,457480 | 0,343626 |
| Temperatura (Q) | -0,07564 | 0,019531 | 0,953623 |
| (2)Tempo (L) | -1,10596 | 4,176510 | 0,404607 |
| Tempo (Q) | 0,78339 | 2,095031 | 0,551055 |
| Razão Molar (L) | 0,63119 | 1,360382 | 0,629706 |
| (3)Razão Molar (Q) | 0,16656 | 0,094701 | 0,898138 |
| Interação 1L e 2L | 1,27553 | 3,253928 | 0,459993 |
| Interação 1L e 3L | 0,26753 | 0,143139 | 0,874973 |
| Interação 2L e 3L | -0,90893 | 1,652289 | 0,595699 |

Para que fossem observadas algumas tendências, ainda que com pequena significância, foram construídas as superfícies de resposta.

A Figura 13 mostra como varia o rendimento da reação em ésteres em função da temperatura e tempo de reação.

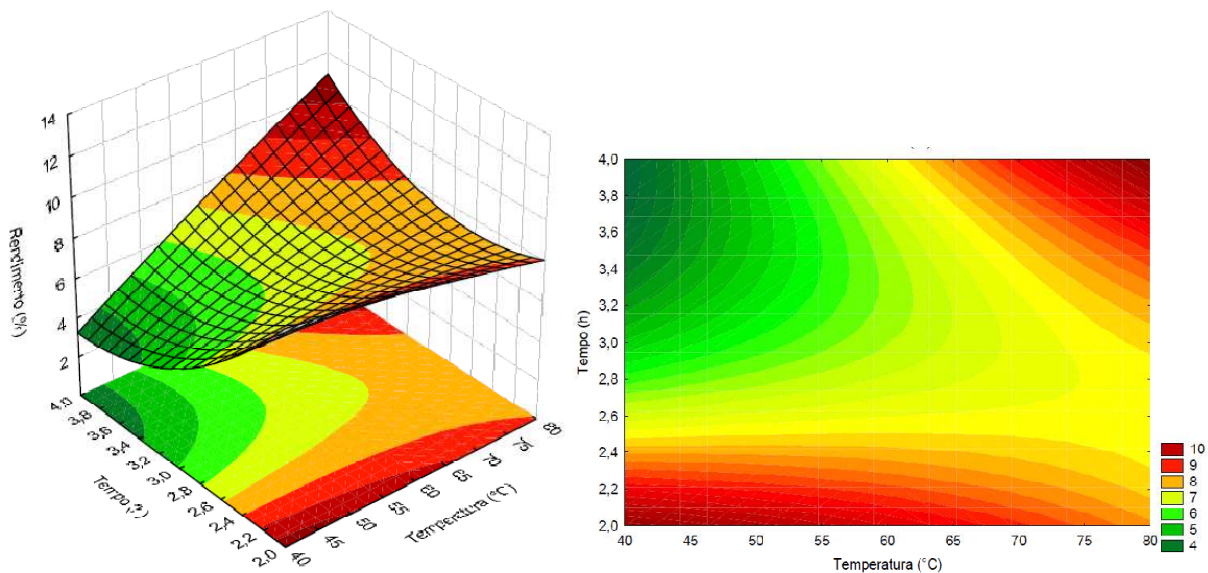


Figura 13. Superfície de resposta e curva de nível para a influência da temperatura e do tempo de reação na conversão em ésteres

A superfície de resposta e as curvas de nível permitem afirmar que as maiores conversões em ésteres ocorreram com um tempo reacional menor, ao contrário do que aconteceu com as conversões de biodiesel utilizando a zeólita faujasita. Em relação à temperatura, as maiores conversões ocorreram à temperaturas mais baixas.

Já a Figura 14 mostra como os fatores razão molar e tempo se relacionam com a resposta.

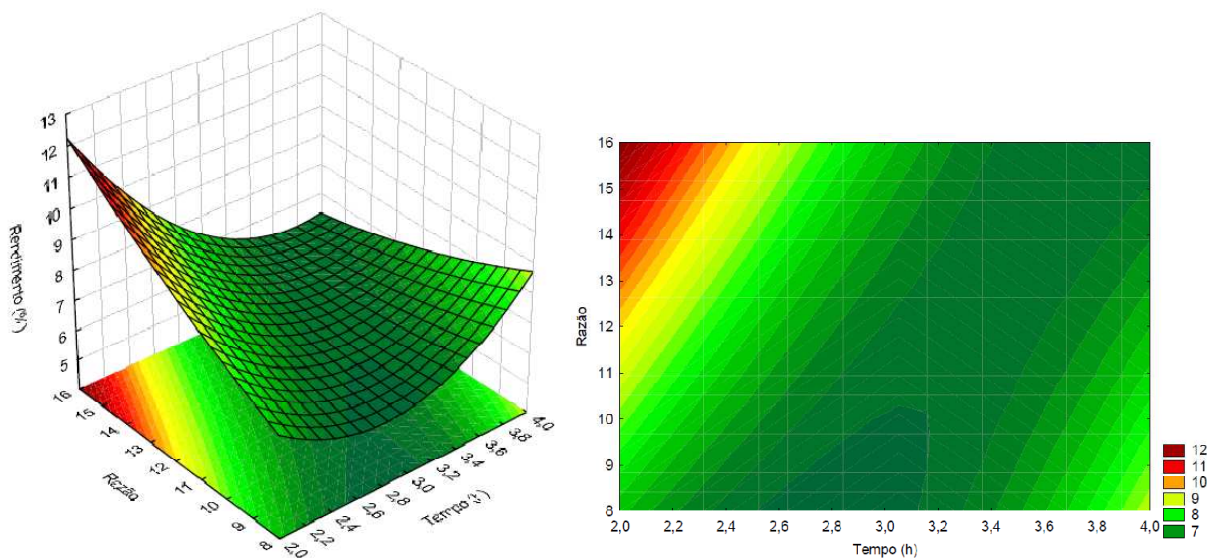


Figura 14. Superfície de resposta e curva de nível para a influência da razão molar e do tempo de reação na conversão em ésteres

A Figura 14 mostra que apenas o tempo reacional não apresenta qualquer relação com a resposta, de modo que as maiores conversões ocorreram em razões molares maiores. Kawashima et al., (2009) mostra que, para conversão em ésteres metílicos utilizando o mesmo catalisador, o tempo reacional apresenta um efeito positivo na resposta, diferente do que foi visualizado no presente trabalho. No entanto, esse efeito positivo apresenta um valor máximo, de modo que, após aproximadamente 3 horas de reação, o rendimento em ésteres não mais aumenta.

Já a Figura 15 mostra que a conversão foi maior na região de maior temperatura e razão molar.

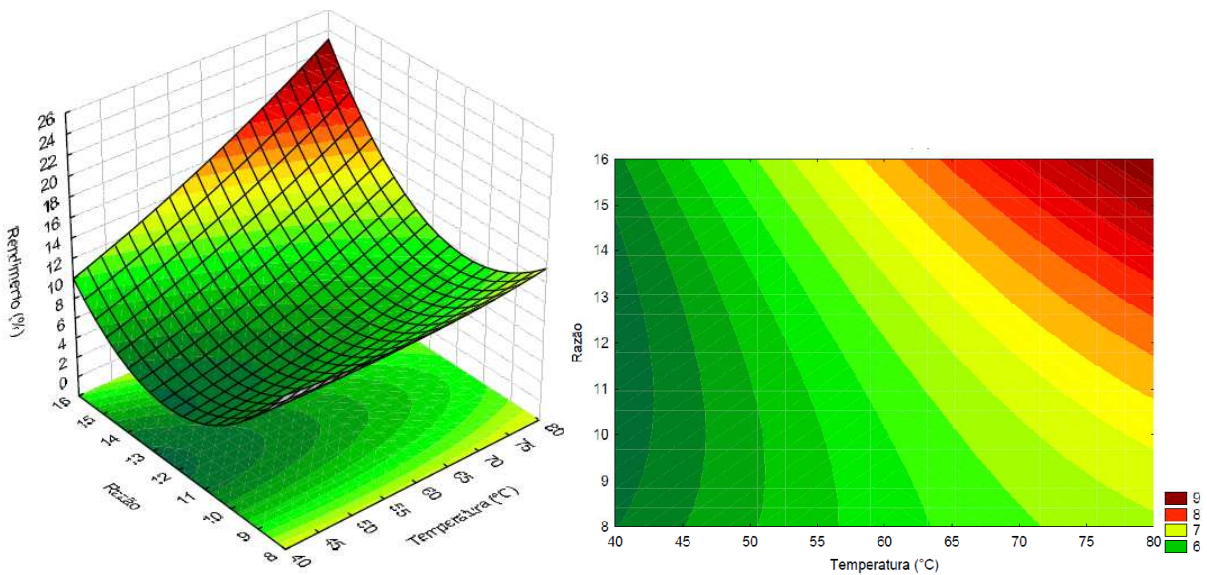


Figura 15. Superfície de resposta e curva de nível para a influência da razão molar e da temperatura na conversão em ésteres

O espectro de RMN- H^1 do biodiesel do ponto de maior conversão sintetizado está apresentado visto na Figura 16.

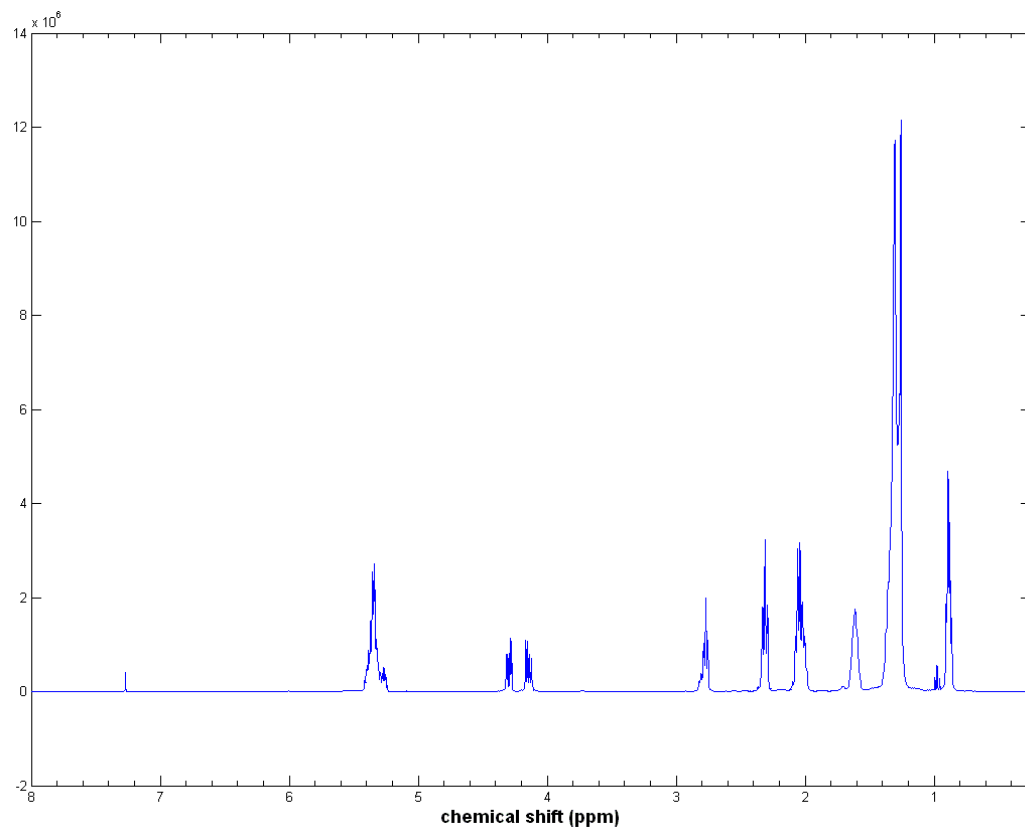


Figura 16. Espectro do RMH- H^1 da mistura de ésteres produzidos por óxido de cálcio

6 COMPARAÇÃO ENTRE OS CATALISADORES

O catalisador do tipo faujasita NaY modificada apresentou maior desempenho catalítico na transesterificação etílica nas mesmas condições reacionais que o catalisador óxido de cálcio.

As conversões em biodiesel etílico utilizando óxido de cálcio apresentaram menor valor quando comparado com dados da literatura de conversões em biodiesel metílico utilizando o mesmo catalisador.

Ambos os catalisadores se apresentam na forma de pó, sendo que as etapas de tratamento pré-uso são muito semelhantes. A zeólita foi adquirida na forma de lama, sendo necessária uma filtração a vácuo anterior à secagem.

É importante observar que o custo da zeólita, no entanto, é significativamente mais alto que o óxido de cálcio, de modo que a diferença de desempenho possa ser compensada pelo valor econômico relativo aos dois catalisadores.

Industrialmente ambos os catalisadores já apresentam um amplo espectro de uso, sendo que ambas as substâncias estariam sujeitas aos mesmos problemas, tal como perda de carga.

7 CONCLUSÕES

Por meio da análise de resultados, foi possível observar que todas as variáveis analisadas foram significativas na conversão em biodiesel utilizando o catalisador zeolítico. Ao contrário, nenhuma variável se mostrou significativa na transesterificação utilizando óxido de cálcio como catalisador. Em ambos os casos o planejamento central composto se mostrou adequado para analisar de forma precisa os fatores que influenciam a variável dependente.

Nos testes feitos com catalisador zeolítico, pode-se notar que o aumento da razão molar provoca um aumento do rendimento da reação em ésteres etílicos. A razão molar foi o parâmetro que mais influencia o rendimento da reação.

Já para o catalisador óxido de cálcio, o aumento da razão molar também provoca um aumento do rendimento da reação em ésteres etílicos, porém até a razão 12. Foi visto que a temperatura, por sua vez, não foi um fator de maior influência no rendimento da reação utilizando óxido de cálcio, o que torna a possibilidade do processo ocorrer em condições mais amenas de temperatura.

O catalisador zeolítico demonstra maior desempenho catalítico que o óxido de cálcio.

O modelo obtido para descrever a influência dos efeitos sobre a resposta apresenta falta de ajuste.

A técnica de espectroscopia de RMN- H^1 se mostrou adequada para analisar o biodiesel obtido, assim como fornecer informações quantitativas acerca da reação de transesterificação. Além disso, é menos custosa e demanda menos tempo que a análise por cromatografia gasosa.

8 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Analisar a possibilidade de reuso dos catalisadores heterogêneos utilizados, assim como estudar técnicas de regeneração;
- Obter dados quantitativos acerca do número de ciclos em os catalisadores óxido de cálcio e zeólitas são ativos cataliticamente;
- Modificação dos catalisadores por troca-iônica ou pelo método da impregnação;
- Estudo da transesterificação etílica utilizando catalisadores heterogêneos em plantas pilotos;
- Estudo da lixiviação de catalisadores sólidos e sua contribuição homogênea;
- Otimização das variáveis na transesterificação etílica de óleos vegetais;

9 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABRANTES, R. DE; DE ASSUNÇÃO, J. V.; PESQUERO, C. R.; BRUNS, R. E.; NÓBREGA, R. P. Emission of polycyclic aromatic hydrocarbons from gasohol and ethanol vehicles. **Atmospheric Environment**, v. 43, n. 3, p. 648–654, janeiro. 2009.

ALBUQUERQUE, M. C. G.; SANTAMARÍA-GONZÁLEZ, J.; MÉRIDA-ROBLES, J. M.; MORENO-TOST, R.; RODRÍGUEZ-CASTELLÓN, E.; JIMÉNEZ-LÓPEZ, A.; AZEVEDO, D. C. S.; CAVALCANTE JR., C. L.; MAIRELES-TORRES, P. MgM (M = Al and Ca) oxides as basic catalysts in transesterification processes. **Applied Catalysis A: General**, v. 347, n. 2, p. 162-168, setembro. 2008.

AMERICAN OIL CHEMISTS SOCIETY. **Official methods and recommended practices of the AOCS**. Champaign: A.O.C.S., 2008.

ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS. **Official methods of analysis of the Association of Official Analytical Chemists**. 18th. Arlington: AOAC, 2007.

ARZAMENDI, G.; ARGUIÑARENA, E.; CAMPO, I.; ZABALA, S.; GANDÍA, L. M. Alkaline and alkaline-earth metals compounds as catalysts for the methanolysis of sunflower oil. **Catalysis Today**, v.133-135, p. 305-313, abril-junho. 2008.

ARZAMENDI, G.; CAMPO, I.; ARGUIÑARENA, E.; SÁNCHEZ, M.; MONTES, M.; GANDÍA, L. M. Synthesis of biodiesel with heterogeneous NaOH/alumina catalysts: Comparison with homogeneous NaOH. **Chemical Engineering Journal**, v.134, n. 1-3, p. 123-130, novembro. 2007.

BARROS NETO, B. de; SCARMÍNIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Planejamento e Otimização de Experimentos**. Campinas: Editora da UNICAMP, 299p., 2003.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Companhia Nacional de Abastecimento – CONAB. Avaliação da Safra Agrícola 2008/2009 – Quarto Levantamento. Disponível em: www.conab.gov.br. Acesso em: 10/10/2010.

BRASIL. Ministério de Minas e Energia. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). Boletim Mensal nº 36 de Combustíveis Renováveis. Brasília, 2010. Acesso em: 15/9/2010.

BRITO, A.; BORGES, M.E.; OTERO, N. Zeolite Y as a heterogeneous catalyst in biodiesel fuel production from used vegetable oil. **Energy & Fuels**, v. 21, n. 6, p. 3280-3283, outubro. 2007.

DAVIS, R. J. New perspectives on basic zeolites as catalysts and catalyst supports. **Journal of Catalysis**, v. 216, n. 1-2, p. 396-405, maio-junho. 2003.

DOSSIN, T. F.; REYNIERS, M. F.; BERGER, R. J.; MARIN, G. B. Simulation of heterogeneously MgO-catalyzed transesterification for fine-chemical and biodiesel industrial production. **Applied Catalysis B Environment**. v.67: p. 136-148, 2006.

DUPONT, J. A CATÁLISE NO BRASIL NOS ÚLTIMOS 25 ANOS: UMA HISTÓRIA DE SUCESSO. **Química Nova**.v. 25, p.12-13. 2002.

FERRARI, R. A.; OLIVEIRA, V. S.; SCABIO, A. Biodiesel de soja – Taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físico-química e consumo em gerador de energia. **Química Nova**.v. 28, p.19-23. 2005.

FOGLER, H. S. **Elements of Chemical Reaction Engineering**, 2 ed. New Jersey: Prentice-Hall, Englewood Cliffs. 1992.

GARCIA, C. M. **Transesterificação de óleo vegetais**. 120 f. Dissertação (Mestrado). Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2006.

GELBARD, B.O.; VARGAS, R.M.; VIELFAURE, F.; SCHUCHARDT, U.F. ¹H nuclear magnetic resonance determination of the yield of the transesterification of rapeseed oil with methanol. **J. Am. Oil Chem. Soc.** **2**. v 72, n. 10, p.1239-1241. 1995.

GRANADOS, M. L.; ALBA-RUBIO, A.C.; VILA, F.; ALONSO, D. M.; MARISCAL, R. Surface chemical promotion of Ca oxide catalysts in biodiesel production reaction by the addition of monoglycerides, diglycerides and glycerol. **Journal of Catalysis**, v. 276, n. 2, p. 229-236, dezembro. 2010.

HAAS, M. J.; MCALOON, A. J.; YEE, W.C.; FOGLIAV, T. A. A process model to estimate biodiesel production costs. **Bioresource Technology**, v. 97, n. 4, p. 671-678, março. 2006.

HARTMAN, L.; ESTEVES, W. **Tecnologia de óleos e gorduras vegetais**. Governo do Estado de São Paulo, 1982. 169p.

HELWANI, Z.; OTHMAN, M.R.; AZIZ, N.; FERNANDO, W.J.N.; KIM, J. Technologies for production of biodiesel focusing on green catalytic techniques: A review . **Fuel Processing Technology**, v. 90, n. 12, p. 1502-1514, dezembro. 2009.

JITPUTTI, J.; KITIYANAN, B.; RANGSUNVIGIT, P.; BUNYAKIAT, K.; ATTANATHO, L.; JENVANITPANJAKUL, P. Transesterification of crude palm kernel oil and crude coconut oil by different solid catalysts. **Chemical Engineering Journal**, v. 116, n. 1, p. 61-66, fevereiro. 2006.

KAWASHIMA, A.; MATSUBARA, K.; HONDA, K. Development of heterogeneous base catalysts for biodiesel production. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 9, p. 3439-3443, junho. 2008.

KAWASHIMA, A.; MATSUBARA, K.; HONDA, K. Acceleration of catalytic activity of calcium oxide for biodiesel production. **Bioresource Technology**, v. 100, n. 2, p. 696-700, janeiro. 2009.

KOUZU, M.; KASUNO, T.; TAJIKA, M.; SUGIMOTO, Y.; YAMANAKA, S.; HIDAKA, J. Calcium oxide as a solid base catalyst for transesterification of soybean oil and its application to biodiesel production. **Fuel**, v. 87, n.12, p. 2798-2806, setembro. 2008.

LAM, M. K.; LEE, K. T.; MOHAMED, A. R. Homogeneous, heterogeneous and enzymatic catalysis for transesterification of high free fatty acid oil (waste cooking oil) to biodiesel: A review. **Biotechnology Advances**, v. 28, n. 4, p. 500–518, agosto. 2010.

LEUNG, D.Y.C.; WU, X.; LEUNG, M.K.H. A review on biodiesel production using catalyzed transesterification. **Applied Energy**, v. 87, n. 4, p. 1083–1095, abril. 2010.

LIU, X.; HE, H.; WANG, Y.; ZHU, S.; PIAO, X. Transesterification of soybean oil to biodiesel using CaO as a solid base catalyst. **Fuel**. v. 87. n. 2. P. 216-221. fevereiro. 2008

LÓPEZ, D. E; GOODWIN JR., J.G.; BRUCE, D. A; LOTERO, E. Transesterification of triacetin with methanol on solid acid and base catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 295, n. 2, p. 97-105, novembro. 2005.

LUNA, F.J.; SCHUCHARDT, U. Modificação de zeólitas para uso em catálise. **Química Nova**, v. 24, n. 6, p. 885-892, dezembro. 2001.

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

MACARIO, A.; MOLINER, M.; DIAZ, U.; JORDA, J. L.; CORMA, A.; GIORDANO, G. Biodiesel production by immobilized lipase on zeolites and related materials. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 174, n. 2, p. 1011-1016. 2008.

MACLEOD, C. S.; HARVEY, A. P.; LEE, A. F.; WILSON, K. Evaluation of the activity and stability of alkali-doped metal oxide catalysts for application to an intensified method of biodiesel production. **Chemical Engineering Journal**, v. 135, n. 1-2, p. 63-70, janeiro. 2008.

MEHER, L. C.; SAGAR, D. V.; NAIK, S. N. Technical aspects of biodiesel production by transesterification – a review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 10, p. 248 – 268, 2006.

MOURAD, Anna Lucia. **Avaliação da cadeia produtiva de biodiesel obtido a partir da soja**. 2008. 123 f. Tese (Doutorado). Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1993.

NGAMCHARUSSRIVICHAI, C.; TOTARAT, P.; BUNYAKIAT, K. Ca and Zn mixed oxide as a heterogeneous base catalyst for transesterification of palm kernel oil. **Applied Catalysis A: General**, v. 341, n. 1-2, p. 77-85, junho. 2008.

NOIROJ, K.; INTARAPONG, P.; LUENGNARUEMITCHAI, A.; JAI-IN, S. A comparative study of KOH/Al₂O₃ and KOH/NaY catalysts for biodiesel production via transesterification from palm oil. **Renewable Energy**, v. 34, n. 4, p. 1145-1150, abril. 2009.

PIGHINELLI, Anna Leticia Montenegro Turtelli. **Extração mecânica de óleos de amendoim e de girassol para produção de biodiesel via catálise básica**. 80 f. Dissertação (Mestrado). Faculdade de Engenharia Agrícola, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2007.

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. Biodiesel: An overview. **J. Braz. Chem. Soc.** v.16 (6B): p. 1313-30, 2005.

RAMOS, M. J.; CASAS, A.; RODRÍGUEZ, L.; ROMERO, R.; PÉREZ, A. Transesterification of sunflower oil over zeolites using different metal loading: A case of leaching and agglomeration studies. **Applied Catalysis A: General**, v. 346, n. 1-2, p.79-85, agosto. 2008.

RINALDI, R.; GARCIA, C.; MARCINIUK, L. L.; ROSSI, A. V.; SCHUCHARDT, U. Síntese de biodiesel: uma proposta contextualizada de experimento para laboratório de Química Geral. **Química Nova**.v. 30, n. 5, p.1374-1380. 2007.

SANTOS, E. N. dos; LAGO, R. M. Publicações na área de catálise envolvendo instituições brasileiras: uma comparação entre os periódicos especializados e os da SBQ. **Química Nova**.v. 30, n. 6, p.1480-1483. 2007.

SATHYASELVABALA, V.; SELVARAJ, D. K.; KALIMUTHU, J.; PERIYARAMAN, P. M.; SUBRAMANIAN, S. Two-step biodiesel production from *Calophyllum inophyllum* oil: Optimization of modified b-zeolite catalyzed pre-treatment. **Bioresource Technology**. No prelo 2010.

SEMWAL, S.; ARORA, A. K.; BADONI, R. P.; TULI, D. K. Biodiesel production using heterogeneous catalysts. **Bioresource Technology**. No prelo 2010.

SHARMA, Y. C.; SINGH, B.; KORSTAD, J. Latest developments on application of heterogenous basic catalysts for an efficient and eco friendly synthesis of biodiesel: A review. **Fuel**. No prelo 2010.

SHU, Q.; YANG, B.; YUAN, H.; QING, S.; ZHU, G. Synthesis of biodiesel from soybean oil and methanol catalyzed by zeolite beta modified with La³⁺. **Catalysis Communications**, v.8, n.12, p. 2159-2165, dezembro. 2007.

SILVA, C. L. M. da. **Obtenção de ésteres etílicos a partir da transesterificação do óleo de andiroba com etanol**. 64 f. Dissertação (Mestrado). Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2005.

SOLDI, R.A.; OLIVEIRA, A. R.S.; RAMOS, L. P.; CÉSAR-OLIVEIRA, M. A. F. Soybean oil and beef tallow alcoholysis by acid heterogeneous catalysis. **Applied Catalysis A: General**, v. 361, n. 1-2, p. 42-48, junho. 2009.

STATISTICA. Statsoft for windows. Tulsa: Statsoft, 2006 (versão 6.0).

SUPPES, G. J.; DASARI, M. A.; DOSKOCIL, E. J.; MANKIDY, P. J.; GOFF, M. J. Transesterification of soybean oil with zeolite and metal catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 257, n. 2, p. 213-233, janeiro. 2004.

VUJICIC, Dj.; COMIC, D.; ZARUBICA, A.; MICIC, R.; BOSKOVIC G. Kinetics of biodiesel synthesis from sunflower oil over CaO heterogeneous catalyst. **Fuel**, v. 89, n. 8, p. 2054-2061, agosto. 2010.

XIE, W.; HUANG, X.; LI, H. Bioresour. Technol Soybean oil methyl esters preparation using NaX zeolites loaded with KOH as a heterogeneous catalyst. **Bioresource Technology**, v.98, n. 4, p. 936-939, março. 2007.

XIE, W.; PENG, H.; CHEN, L. Calcined Mg–Al hydrotalcites as solid base catalysts for methanolysis of soybean oil. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**. v. 246: p.24–32, 2006b.

ZABETI, M.; DAUD, W. M. A. W.; AROUA, M. K. Activity of solid catalysts for biodiesel production: A review. **Fuel Processing Technology**. v. 90, n. 6, p. 770-777, junho. 2009.

ZHANG, Y.; DUBE, M. A.; MCLEAN, D. D. L. Biodiesel production from waste cooking oil: Process design and technological assessment. **Bioresource Technology**. v.89: p.1–16, 2003.

ZHU, H.; WU, Z.; CHEN, Y.; ZHANG, P.; DUAN, S.; LIU, X.; MAO, Z. Preparation of Biodiesel Catalyzed by Solid Super Base of Calcium Oxide and Its Refining Process. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 27, n. 5, p. 391-396, maio. 2006.