



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
CAMPUS UNIVERSITARIO DO MARAJÓ – BREVES
FACULDADE DE CIÊNCIAS NATURAIS

THAYSSA SALES CARDOSO

PRODUÇÃO DE BIODIESEL UTILIZANDO CATALISADORES HETEROGÊNEOS

BREVES-PA
2018

THAYSSA SALES CARDOSO

PRODUÇÃO DE BIODIESEL UTILIZANDO CATALISADORES HETEROGÊNEOS

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à Faculdade de Ciências Naturais da Universidade Federal do Pará, como requisito parcial para a obtenção do grau de Licenciada em Ciências Naturais.

Orientador: Técnico Dr. Leandro Marques Correia.

**Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP) de acordo com ISBD
Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal do Pará
Gerada automaticamente pelo módulo Ficat, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)**

- C268p Cardoso, Thayssa Sales.
Produção de biodiesel utilizando catalisadores heterogêneos / Thayssa Sales Cardoso. — 2018.
52 f. : il. color.
- Orientador(a): Prof. Dr. Leandro Marques Correia
Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) - Faculdade de Ciências Naturais, Campus Universitário de Breves, Universidade Federal do Pará, Belém, 2018.
1. Biodiesel, fontes naturais, catalisadores heterogêneos. I. Título.

THAYSSA SALES CARDOSO

PRODUÇÃO DE BIODIESEL UTILIZANDO CATALISADORES HETEROGÊNEOS

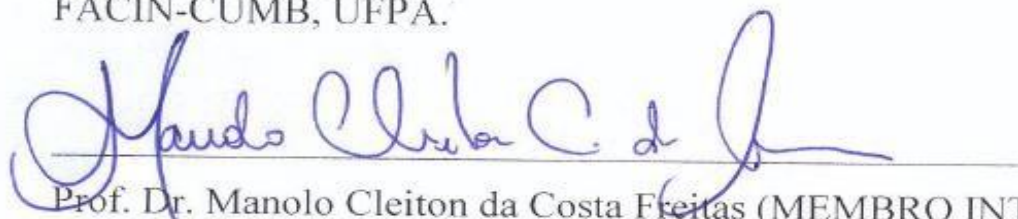
Trabalho de conclusão de curso apresentado à Faculdade de Ciências Naturais da Universidade Federal do Pará, como requisito parcial para a obtenção do grau de Licenciada em Ciências Naturais aprovado com o conceito **EXCELENTE**.

COMISSÃO EXAMINADORA:



Téc. Dr. Leandro Marques Correia (ORIENTADOR)

FACIN-CUMB, UFPA.



Prof. Dr. Manoel Cleiton da Costa Freitas (MEMBRO INTERNO)

FACIN-CUMB, UFPA.



Esp. Edielson dos Santos Barbosa (MEMBRO EXTERNO)

Dedico esse trabalho à minha mãe Leonalda Xavier Sales (in memoriam), com todo amor do mundo e eterna gratidão.

AGRADECIMENTOS

À Deus, muito obrigado por tudo, pela força de seguir em frente atrás dos meus objetivos.

À minha família pelo incentivo e apoio. Em especial ao meu pai Rosinaldo Cardoso Sobrinho, obrigada por acreditar em mim e me amar. Por lutar para que eu estivesse aqui. Acima de tudo por me fazer compreender a importância do saber.

Obrigada a minha madrastra Fátima Souza pela ajuda e pelos conselhos durante esse árduo percurso.

Obrigada Raysa Cardoso por sempre estar ao meu lado, por acreditar em sua irmã.

Ao meu namorado Leandro Ladislau, que esteve ao meu lado nos momentos tensos e que acreditou em mim, acreditou que eu seria capaz. Obrigada por toda paciência e por me dar todo o apoio e carinho.

Aos colegas de curso, que ao longo de toda a jornada me apoiaram, vocês foram de extrema importância. Aos amigos feitos aqui, Suellem Tenório, Stefanie Otoni, Roger Pereira, Heibe Barreiros, Poliana Cavalcante e Elane Andrade. Em certos momentos vocês foram um dos motivos que me fizeram persistir, sempre me mostrando que algo maior seria recebido ao final como recompensa a tudo.

Aos meus professores que contribuíram para minha formação e que sempre deram conselhos, em especial ao meu professor e orientador Dr. Leandro Marques Correia que acreditou em mim e me ajudou a concluir um ciclo importante na minha vida.

E a todos que direta ou indiretamente contribuíram para este trabalho que foi puro produto de um grande esforço e que gerou um brilhante resultado e imensos aprendizados.

*“Seja a mudança que você gostaria de ver
no mundo.”*

(Mahatma Gandhi)

RESUMO

Com o crescimento populacional e o desenvolvimento das cidades requer grandes necessidades energéticas, estas, no entanto provém de combustíveis fósseis como o petróleo, no entanto, seu uso apresenta consequências desfavoráveis à sociedade relacionados ao seu efeito poluidor. Uma maneira de desacelerar tais danos é a utilização de combustíveis menos poluentes, como os biocombustíveis. O biodiesel é utilizado como um substituto adequado do diesel convencional, uma vez que é um combustível renovável obtido através do processo de transesterificação a partir de matérias-primas como óleos vegetais, gorduras animais, óleos alimentares usados, e também pelo fato de o Brasil apresentar solo propício para cultivo de variedades de oleaginosas. Para que a produção de biodiesel ocorra de forma eficiente, as reações de transesterificação e esterificação necessitam da presença de um catalisador. A catálise homogênea básica é a forma mais utilizada de obtenção do biodiesel, porém exigem matéria prima refinada e isenta de água. Além disso, os catalisadores normalmente utilizados (NaOH, KOH, etc.) são agressivos ao meio ambiente e necessitam de uma etapa de neutralização. Catalisadores heterogêneos têm se mostrado eficientes em reações de transesterificação, pois além de serem reutilizáveis e não requererem etapa de neutralização após a reação, também apresenta grande viabilidade econômica. Com esse intuito o objetivo desse trabalho foi estudar a aplicação de catalisadores heterogêneos obtidos a partir de fontes naturais (dolomita, casca de caranguejo, casca de ovo e escamas de peixe). Eles apresentam algumas vantagens, tais como abundância, baixo custo, estrutura porosa e não é tóxico. Os catalisadores heterogêneos estudados se mostram promissores e viáveis na reação de transesterificação para produção de biodiesel.

Palavras-chave: Biodiesel, fontes naturais e catalisadores heterogêneos.

ABSTRACT

Population growth and the development of cities requires large energy needs, however, it comes from fossil fuels such as oil, however, its use has unfavorable consequences to society related to its polluting effect. One way to slow down such damages is to use less polluting fuels, such as biofuels. Biodiesel is used as a suitable substitute for conventional diesel, since it is a renewable fuel obtained through the process of transesterification from raw materials such as vegetable oils, animal fats, used cooking oils, and also because Brazil presents only suitable for cultivating oilseed varieties. In order for biodiesel production to occur efficiently, the transesterification and esterification reactions require the presence of a catalyst. Basic homogeneous catalysis is the most used form of biodiesel production, but requires refined and water-free raw material. In addition, the commonly used catalysts (NaOH, KOH, etc.) are environmentally aggressive and require a neutralization step. Heterogeneous catalysts have been shown to be efficient in transesterification reactions, as they are reusable and do not require a neutralization step after the reaction. With this purpose, the objective of this work was to study the application of heterogeneous catalysts obtained from natural sources (dolomite, crab shell, eggshell and fish scales). They have some advantages such as abundance, low cost, porous structure and non-toxic. The heterogeneous catalysts studied are promising and viable in the transesterification reaction for biodiesel production.

Keywords: Biodiesel. Natural Sources. Heterogeneous Catalysts.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Produção de óleo vegetal.....	18
Figura 2 -	Mecanismo de esterificação catalisada por ácido.....	24
Figura 3 -	Reação de transesterificação.....	25
Figura 4 -	Estrutura da dolomita $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$: Carbono (C) - cinza, Magnésio (Mg^{2+}) - azul, Cálcio (Ca^{2+}) - verde, Oxigênio (O^{2-}) – vermelho.....	35
Figura 5 -	Caranguejo- Uça.....	35
Figura 6 -	Casca de ovo de galinha.....	36
Figura 7 -	Escamas de Peixe.....	37
Figura 8 -	Concha e farinha de Molusco Bivalve.....	39

LISTA DE QUADRO

Quadro 1- Propriedades dos álcoois de C ₁ a C ₄	23
---	----

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS OU SÍMBOLOS

ANP	Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
ASTM	American Society for Testing and Material
CaCO ₃	Carbonato de cálcio
CaO	Óxido de cálcio
Ca(NO ₃) ₂	Nitrato de cálcio
CG	Cromatografia gasosa
NaOH	Hidróxido de sódio
KOH	Hidróxido de potássio
H ₂ SO ₄	Ácido sulfúrico
ICP-OES	Espectrometria de emissão atômica de plasma acoplado indutivamente
rpm	Rotação por minuto
X _{CAT}	Concentração de catalisador
X _{RM}	Razão molar (óleo vegetal: álcool metílico)
v/v	Razão volume/volume
p/p	Razão peso/peso
Y _o	Conversão em ésteres metílicos

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	14
2	OBJETIVOS.....	15
2.1	OBJETIVO GERAL.....	15
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	15
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	16
3.1	BIODIESEL.....	16
3.2	PRINCIPAIS MATÉRIAS-PRIMAS PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL..	17
3.2.1	Reagente lipídico (óleos vegetais).....	17
3.2.1.1	Óleo de soja (<i>Glycine max</i> (L.) Merrill).....	19
3.2.1.2	Óleo de girassol (<i>Helianthus annuus</i> L.).....	19
3.2.1.3	<i>Óleo de Mamona</i> (<i>Ricinus communis</i> L.).....	20
3.2.1.4	<i>Óleo de Dendê</i> (<i>Elaeis guineensis</i> L.).....	20
3.2.1.5	Óleo de colza / Canola (<i>Brassica napus</i>).....	21
3.2.1.6	Óleo Residual.....	21
3.3	CLASSIFICAÇÃO DOS ÁLCOOIS.....	22
3.3.1	Agentes Transesterificantes.....	22
3.4	PROCESSOS DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL.....	23
3.4.1	Processo de esterificação.....	24
3.4.2	Processo de transesterificação.....	25
3.4.3	Processo por via enzimática.....	26
3.4.4	Processo por Ultrassom.....	27
3.5	VARIÁVEIS QUE INFLUENCIAM NA PRODUÇÃO DE BIODIESEL.....	27
3.5.1	Razão Molar.....	27
3.5.2	Tempo e Temperatura.....	28
3.5.3	Ácidos graxos livres e de água.....	29
3.5.4	Tipo de catalisador.....	29
3.5.5	Velocidade de agitação.....	29
3.5.6	Catálise Química.....	29
3.6	CLASSIFICAÇÃO DOS CATALISADORES HETEROGÊNEOS.....	31
3.6.1	Óxidos metálicos.....	32
3.6.2	Óxidos metálicos mistos e dopados.....	32

3.6.3	Zeólitas.....	32
3.6.4	Hidróxidos duplos lamelares.....	33
3.6.5	Bases orgânicas.....	34
3.6.6	Resinas de troca iônica.....	34
3.7	CATALISADORES NATURAIS RENOVÁVEIS À BASE DE CaO.....	34
3.7.1	Dolomita.....	35
3.7.2	Casca de Caranguejo uça.....	35
3.7.3	Escamas de peixe.....	36
3.7.4	Casca de Ovo.....	37
3.7.5	Molusco.....	38
3.8	AS ESPECIFICAÇÕES DO BIODIESEL.....	40
3.8.1	Massa específica a 20 oC.....	40
3.8.2	Viscosidade Cinemática a 40 oC.....	40
3.8.3	Teor de água ou umidade.....	40
3.8.4	Teor de éster.....	41
3.8.5	Cálcio + Magnésio.....	41
3.8.6	Índice de acidez.....	41
4	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	42
	REFERÊNCIAS.....	43

1 INTRODUÇÃO

O crescimento populacional e a demanda crescente de novas alternativas facilitadoras no dia a dia dos seres humanos em decorrência da industrialização acarretaram diretamente no aumento dos veículos. Dessa forma a procura por fontes de energias alternativas que não agredissem ao meio ambiente motivou a inserção do biodiesel na matriz energética brasileira, visando à substituição dos combustíveis advindos do petróleo, segundo Luizon (2012) e Lima et.al. (2007) fez com que o Brasil incorporasse a produção de combustíveis alternativos, como o biodiesel, o qual se tornou uma alternativa viável devido à diversidade climática que o país apresenta para o cultivo de oleaginosas, sendo esta uma das matérias primas eficaz para a produção desse biocombustível com características e atividade semelhante ao diesel, exceto pelo fato de ser biodegradável.

Dessa forma, o uso do biodiesel oferece um ganho ambiental de grande importância, diminuindo as emissões de grande parte dos gases nocivos e balanceando a quantidade de dióxido de carbono emitido na atmosfera, que é absorvido no crescimento de culturas agrícolas utilizadas como fonte de matéria-prima na produção do biocombustível. Uma tonelada de biodiesel utilizada representa uma redução de 2,5 toneladas de dióxido de carbono presentes na atmosfera, diminuindo as consequências do efeito estufa (FREITAS; PENTEADO, 2006).

O biodiesel é uma denominação genérica para combustíveis derivados de fontes renováveis, tais como óleos vegetais (soja, milho, dendê, mamona, palma, etc.) e gordura animal (sebo bovino, gordura de frango) (HOLANDA, 2004). Os maiores componentes do óleo vegetal e gordura animal são os triacilglicerídeos (TAG).

Os triglicerídeos têm sido considerados uma das melhores opções como fonte renovável de energia com potencial para substituir o diesel de petróleo (CAMARGOS, 2005).

Porém os elevados preços dos óleos vegetais tornam o biodiesel não competitivo economicamente, e assim buscam-se novas alternativas de redução de custos. Nessa perspectiva com o intuito de reduzir o custo de produção de biodiesel e tornar o processo mais ambientalmente favorável sem que haja competição com a indústria alimentícia, uma alternativa é a reciclagem de matérias-primas baratas como óleos e gorduras residuais (Zhang, et al., 2003). Estes vêm ganhando espaço, não simplesmente porque representam materiais de baixo custo, mas, principalmente por apresentarem efeitos da degradação ambiental decorrente de atividades industriais e urbanas (ATABANI et al., 2012).

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O presente trabalho teve como objetivo principal realizar uma revisão bibliográfica da produção de biodiesel, principalmente, destacando-se para a definição de biodiesel, as vantagens de se utilizar o mesmo como biocombustível, mostrar os principais catalisadores homogêneos e heterogêneos, e os catalisadores heterogêneos naturais utilizados para produção de biodiesel.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Conhecer as vantagens e desvantagens do biodiesel;
- Estudar os processos de produção do biodiesel;
- Conhecer as vantagens de se utilizar os catalisadores heterogêneos;
- Estudar a aplicação de catalisadores heterogêneos naturais na produção de biodiesel.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 BIODIESEL

O biodiesel é um combustível composto de alquil ésteres de ácidos carboxílicos de cadeia longa, provenientes de fontes renováveis, como os óleos vegetais refinados presentes em oleaginosas vegetais e gorduras animais. Sua mistura é a substituição de combustíveis fósseis em motores do ciclo Diesel.

Além de ser totalmente compatível com o diesel do petróleo em praticamente todas as suas propriedades, o biodiesel ainda apresenta diversas vantagens quando comparado com o combustível fóssil:

- O biodiesel é biodegradável, renovável e não tóxico (SHAID, 2008). Por sua vez o biodiesel se degrada quatro vezes mais rápido do que o óleo diesel (DEMIRBAS, 2007).
- O biodiesel é derivado de matérias-primas renováveis de ocorrência natural, reduzindo assim nossa atual dependência sobre os derivados do petróleo e preservando as suas últimas reservas (KNOTHET, 2006).
- O biodiesel puro ou em mistura com o óleo diesel produz menos fumaça e materiais particulados (ENCIMAR *et al.*, 2007).
- O biodiesel é praticamente isento de enxofre e compostos aromáticos (DEMIRBAS, 2007).
- O biodiesel reduz as emissões de monóxido de carbono e hidrocarbonetos aromáticos (GERPEN, 2005).
- O biodiesel aumenta a lubrificidade do motor, o qual prolonga sua vida útil (LOTERO *et al.*, 2005).
- A redução do teor de enxofre no óleo diesel reduz sua lubrificidade, o qual, pode ser corrigida pela adição de biodiesel ao óleo diesel (DEMIRBAS, 2009).
- O biodiesel apresenta maior índice de cetano em relação ao óleo diesel, sendo melhor a combustão do biodiesel num motor a diesel (PARENTE, 2003).
- O biodiesel apresenta maior ponto fulgor em relação ao óleo diesel, o que confere maior segurança no transporte, manuseio e armazenamento (PARENTE, 2003).

3.2 PRINCIPAIS MATÉRIAS-PRIMAS PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL

O biodiesel é produzido a partir de várias matérias-primas diferentes. Todos os compostos que possuem triglicerídeos em sua composição podem ser utilizados na produção de biodiesel. Os óleos vegetais são produtos naturais constituídos por triglicerídeos, e em menor proporção mono e diglicerídeos (Lotero *et al.*, 2005), os mesmos também podem conter ácidos graxos livres. Os triglicerídeos são encontrados em óleos vegetais e gorduras animais (usualmente sebo).

A escolha da matéria-prima para produção de biodiesel depende largamente de fatores geográficos. O Brasil, por ser detentor de uma grande extensão territorial, apresenta uma ampla diversidade de matérias-primas para a produção de biodiesel. Os óleos vegetais mais comumente usados são os óleos de soja, milho, mamona, girassol, amendoim, algodão, palma (FERRARI *et al.*, 2005).

Entre as gorduras animais, com potencial destacam-se o sebo bovino, os óleos de peixes, o óleo de mocotó, a banha de porco, entre outros, como exemplos de gordura animal com potencial para produção de biodiesel. Os óleos e gorduras residuais, resultantes de processamento doméstico, comercial e industrial também podem ser utilizados como matéria-prima (BIODIESELBR, 2006). Os óleos de frituras representam um grande potencial de oferta. Um levantamento primário da oferta de óleos residuais de frituras, suscetíveis de serem coletados, revela um potencial de oferta no Brasil de superior a 30 mil toneladas por ano (FERRARI *et al.*, 2004).

3.2.1 Reagente lipídico (óleos vegetais)

A obtenção do óleo vegetal, em geral, é realizada utilizando métodos físicos e químicos sobre as sementes de oleaginosas através dos processos de prensagem e extração com solventes.

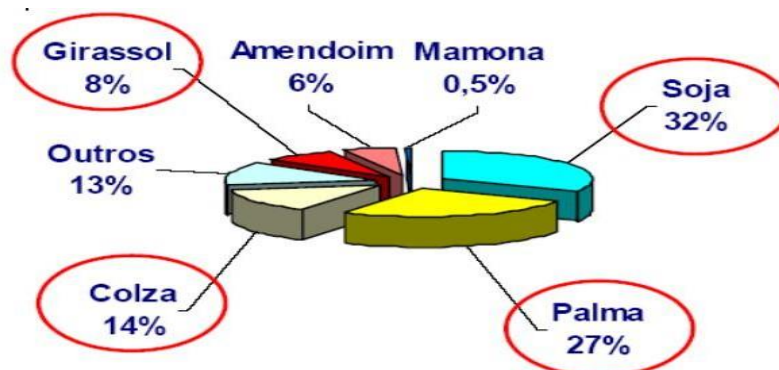
Segundo Castro (2009), os óleos vegetais crus contêm impurezas, como ácidos graxos livres, que podem afetar negativamente a qualidade do óleo e a estabilidade à oxidação, o que torna necessário removê-los pelos processos de purificação e refino.

A viabilidade das oleaginosas varia de uma localização a outra de acordo com a disponibilidade dependendo, além de aspectos como teor em óleo, produtividade por unidade de área, adequação a diferentes sistemas produtivos, sazonalidade e demais aspectos relacionados como ciclo de vida da planta (RAMOS *et al.*, 2003).

Knothe (2006) retrata em seu trabalho que de acordo com a disponibilidade da produção das oleaginosas para produção de biodiesel, também é importante salientar a viabilidade econômica correspondente, tendo para isso a condição entre oferta e custo. Diante das vantagens econômicas e ecológicas da utilização do biodiesel, a produção desse biocombustível no Brasil, a partir de oleaginosas, torna-se viável por vários fatores, podendo-se destacar o fator principal, que é a grande diversidade de matéria prima possível de ser extraída, já que na região amazônica há grande variedade de palmeiras nativas de fácil acesso a extração do óleo.

Assim, os óleos de colza e girassol são utilizados na união europeia (Harold, 1997), o óleo de palma predomina nas regiões tropicais (MASJUKI; SAPUAN, 1995). No Brasil, a produção de óleo de soja é maior que qualquer outro, e sua utilização como matéria prima para o biodiesel também se faz em maior quantidade (QUESSADA, *et al.*, 2010) como pode ser observado na figura 1.

Figura 1 - Produção de óleo vegetal.



Fonte: Crestana (2005).

3.2.1.1 Óleo de soja (*Glycine max* (L.) Merrill)

A soja (*Glycine max*) é uma leguminosa da família Fabaceae, nativa do Leste Asiático, que se constitui em uma grande fonte de proteína. É considerado um grão muito versátil que dá origem a produtos e subprodutos muito usados pela agroindústria, indústria química e de alimentos (SLUSZZ; MACHADO, 2006).

No Brasil, a soja ganha um grande destaque no mérito da utilização da mesma na produção de biodiesel, uma vez que cerca de 90% da produção de óleo do país provém desta leguminosa (BENEVIDES, 2011).

A soja é produzida em larga escala nas regiões Centro-Oeste, Sul e Sudeste, embora a razão óleo / área plantada não seja muito elevada. Essa é a oleaginosa de maior importância no agronegócio nacional, sendo que o Brasil é o segundo maior exportador mundial de soja. Portanto, a soja representa o maior potencial para servir de modelo para o desenvolvimento de um programa nacional de biodiesel. (PARENTE, 2003).

A grande expansão da fronteira agrícola da cultura da soja se deve principalmente em função da evolução tecnológica, com a contribuição do setor público da pesquisa agropecuária (EMBRAPA, 2002; QUEIROZ et al, 2002).

Com relação à composição de ácidos graxos a soja apresenta ácido linoléico (55,3 %), ácido oléico (23,6 %), ácido palmítico (12,7 %), ácido linolênico (4,5 %) e esteárico (3,9) (SAMBANTHAMURTHI *et al.* 2000).

Os ácidos graxos insaturados, particularmente o linoleico, o oléico, e o linolênico, são os que se destacam da fração lipídica do óleo de soja, por serem facilmente oxidados sendo o número de insaturações nas moléculas correspondentes, um fator decisivo para a velocidade da reação. Característica que inevitavelmente é repassada aos correspondentes ésteres metílico ou etílico (biodiesel) obtidos a partir do óleo de soja.

3.2.1.2 Óleo de girassol (*Helianthus annuus* L.)

A extração do óleo de girassol pode ser feita de duas maneiras: artesanalmente ou em escala industrial. No primeiro método, a produção é feita em pequena escala e o óleo é obtido pela prensagem contínua dos grãos. Este segue para uma etapa de filtração ou de decantação cuja finalidade é a de separar resíduos. No método industrial, o óleo de girassol vai ser prensado e passará por extratores para que seja feita a extração por solvente (hexano - derivado de petróleo).

O rendimento de óleo do fruto ou semente inteira é de 48-52 %. O óleo de girassol apresenta alto teor de ácidos graxos insaturados, linoléico (63,71 %), oléico (24,43 %), palmítico (6,80 %), esteárico (2,96 %) e linolênico (0,49 %) (FIRESTONE, 2006).

Devido ao alto teor de óleo, o girassol vem sendo utilizado no Brasil como matéria-prima para a produção de biodiesel. Por ser uma substância biodegradável, não tóxica, com pequena quantidade de substâncias aromáticas e cancerígenas pode ser denominado “combustível ecológico”.

O biodiesel produzido a partir do óleo de girassol pode ser obtido pela reação de transesterificação, craqueamento e esterificação.

3.2.1.3 Óleo de Mamona (*Ricinus communis L.*)

O óleo de mamona é conhecido como óleo de rícino, é predominantemente formado por um único ácido graxo, cerca de 90 % do óleo é principalmente do ácido ricinoléico, o que o difere dos demais óleos que possuem cerca de 3 ou mais ácidos graxos distintos. Este fato associado a sua estrutura química torna o óleo mais denso, mais viscoso e de maior ponto de ebulição que a maioria dos óleos vegetais (FONTANA, 2011).

O ácido ricinoléico tem uma ligação insaturada e pertence ao grupo dos hidroxiácidos e se caracteriza por seu alto peso molecular (280 g/mol) O grupo hidroxila presente no ácido ricinoléico confere, ao óleo de mamona, a propriedade exclusiva de solubilidade em álcool (WEISS, 1983).

A mamona pode ser considerada a principal oleaginosa para produção de biodiesel na região nordeste, por ser de fácil cultivo, e de ter uma propriedade adaptativa à ambientes semiáridos e seca (SLUSZZ; MACHADO, 2006).

3.2.1.4 Óleo de Dendê (*Elaeis guineensis L.*)

A palma (*Elaeis guineensis*), também conhecida como dendê, pertence à família das Arecaceae e apresenta um teor de óleo variando de 22-36 % (Fontana, 2011).

O Brasil é, atualmente, o terceiro produtor de óleo de dendê da América Latina, onde se destacam a Colômbia, em primeiro e o Equador, em segundo lugar. A participação do Brasil na produção mundial de óleo de dendê tem sido de apenas 0,53 %.

O ácido oléico monoinsaturado é o principal ácido graxo insaturado, respondendo por 40 % do teor de ácidos graxos e os saturados consistem de 44 % de ácido palmítico e aproximadamente 5 % de ácido esteárico (CORLEY; TINKER, 2003).

A região Norte do Brasil se destaca entre as demais na produção dessa oleaginosa. Tal região apresenta as características climáticas ideais para o cultivo do dendê. Estas condições devem caracterizar-se como um clima tropical, com períodos definidos de chuva. Os estados do Pará, Amazonas e Amapá, além da Bahia na região Nordeste, são os mais promissores para sua produção. O Pará já é o maior produtor de óleo de palma do Brasil, concentrando mais de 80% da área plantada (IBGE, 2004).

3.2.1.5 Óleo de colza / Canola (*Brassica napus*)

A canola cultivada no Brasil (Pará e Rio Grande do Sul, principalmente) é uma seleção geneticamente modificada da colza. É uma oleaginosa da família crucífera que possui de 40-46% de óleo no grão, e de 34-38 % de proteína no farelo. Além do alto teor de óleo, apresenta excelente qualidade pela composição em ácidos graxos.

No Brasil sua produção destaca-se no Rio Grande do Sul onde a área semeada com este grão, em 2004, foi de 10.804 hectares. Outros estados de destaque são Goiás, com 2.417 hectares e Paraná, com 1.611 hectares (SLUSZZ; MACHADO, 2006).

3.2.1.6 Óleo Residual

Dentre os diversos processos de preparo dos alimentos, o óleo de cozinha é muito utilizado, porém quando utilizados causam alterações físicas e químicas nos óleos e gorduras, o que pode trazer implicações nutricionais de seu reuso para consumo, tornando-o um produto de descarte, que é altamente poluente. Estes são lançados na rede de esgoto e não passam por nenhum processo de tratamento na maior parte dos municípios, sendo lançados diretamente em rios, causando poluição e degradação ambiental. (MENDONÇA *et al.*, 2008).

O óleo residual pode ser reciclado para a produção de diversos produtos, como cola e tinta para uso industrial (SANTOS, 2008). Outra alternativa de utilização destes óleos é a produção de sabão, que já ocorre artesanalmente, e como matéria-prima para a produção de biodiesel.

3.3 CLASSIFICAÇÃO DOS ÁLCOOIS

3.3.1 Agentes Transesterificantes

Os álcoois utilizados na reação de transesterificação podem ser o metanol, o etanol, 1-Propanol, 2-Propanol, 1-Butanol, 2-Butanol, 2-Metil-1-propanol e 2-Metil-2-propanol. O metanol é o álcool mais comum e serve para catalisar reações de transesterificação em temperatura ambiente quando reage com o óleo vegetal para produzir biodiesel e glicerol. O etanol e propanol são outros agentes transesterificantes usados que reage com o óleo vegetal em condições reacionais mais severas diferentes do metanol. Neste caso são necessárias temperaturas mais elevadas para que se atinjam elevadas conversões em biodiesel quando comparadas com o metanol (SARAF; THOMAS, 2007).

O metanol é o álcool predominantemente utilizado para a produção de ésteres de ácidos graxos, além do que é o álcool mais barato que o etanol, ele possui elevada pureza, possuindo uma cadeia mais curta e com maior polaridade, o que torna a última propriedade mais fácil a separação entre o éster e a glicerina formados.

Os ésteres metílicos de ácidos graxos (FAME, ou *fatty acid methyl esters*) são empregados como biodiesel na grande maioria dos laboratórios, testes em motores estacionários, testes de campo e demonstrações práticas. As razões para esta escolha se devem ao fato de que o metanol é de longe o mais barato dos álcoois. Nos Estados Unidos, o metanol é 50 % mais barato que o etanol, seu competidor mais próximo. Em algumas regiões, mais notadamente no Brasil, a disponibilidade de matéria-prima e tecnologia permite a produção economicamente viável de etanol por processos fermentativos, resultando em um produto que é mais barato que o metanol. Nestas áreas, o biodiesel de natureza etílica é um produto em potencial (KNOTHE *et al.*, 2006).

Cuidados especiais devem ser tomados ao manusear metanol em uma unidade de produção de biodiesel (SARAF THOMAS, 2007). É facilmente absorvido pela pele causando efeitos neurotóxicos, como exemplo capaz de produzir a cegueira permanente. O Quadro 1 contém uma lista de álcoois de um a quatro carbonos e as suas principais propriedades, como massa molar, ponto de ebulição, ponto de fusão e densidade.

Quadro 1- Propriedades dos álcoois de C₁ a C₄.

Tipo de Álcool	Fórmula	Massa Molar (g/mol)	PE (° C)	PF (° C)	Densidade (g/mL)
Metanol	CH ₃ OH	32,042	65	-93,9	0,791420/4
Etanol	C ₂ H ₅ OH	46,096	78,5	-117,3	0,789320/4
1-Propanol	CH ₂ OH-CH ₂ - CH ₃	60,096	97,4	-126,5	0,803520/4
2-Propanol (iso-propanol)	CH ₃ -CHOH- CH ₃	60,096	82,4	-89,5	0,785520/4
1-Butanol (n-butanol)	CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ - CH ₂ -OH	74,123	117,2	-89,5	0,809820/4
2-Butanol	CH ₃ -CHOH- CH ₂ -CH ₃	74,123	99,5	-	0,808020/4
2-Metil-1-Propanol (iso-butanol)	CH ₂ OH- CH(CH ₃)-CH ₂ - CH ₃	74,123	108	-	0,801820/4
2-Metil-2-Propanol (terc-butanol)	CH ₃ -COH(CH ₃)- CH ₃	74,123	82,3	25,5	0,788720/4

Fonte: Knothe *et al.* (2006).

3.4 PROCESSOS DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL

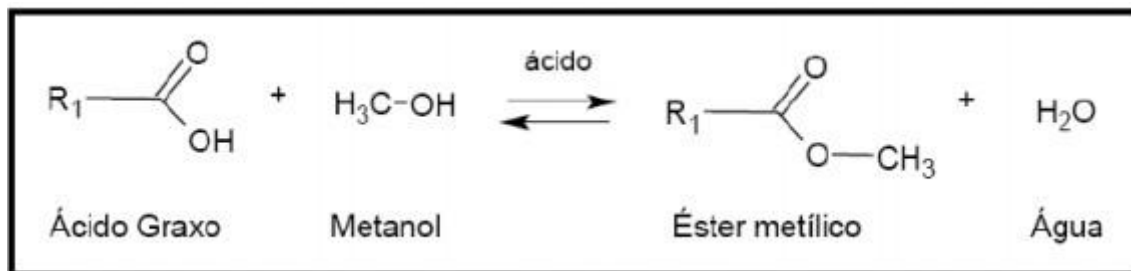
O uso de óleo vegetal diretamente nos motores ignição causa uma serie de danos ao motor devido algumas propriedades dos óleos vegetais, estas relacionadas à alta viscosidade, a baixa volatilidade, o caráter poli-insaturado e a acidez. Dessa forma surgiram propostas de modificação dos óleos vegetais. Das diversas metodologias descritas na literatura para obtenção do biodiesel, a transesterificação de óleos vegetais é atualmente o método mais utilizado, principalmente porque as características físicas dos ésteres de ácidos graxos são muito próximas daquelas do diesel (MA; HANNA, 1999). Além disso, este processo simples reduz consideravelmente em um terço a massa molecular em relação aos triacilglicerídeos, reduzindo também a viscosidade e aumentando a volatilidade (PINTO *et al.*, 2005).

3.4.1 Processo de esterificação

A esterificação consiste na obtenção de ésteres a partir da reação entre um ácido graxo como óleos vegetais e gordura animal e um álcool (metanol, etanol, propanol e butanol), obtendo a partir dessa reação novos ésteres metílicos ou etílicos e água como produtos (figura 2). Difere da transesterificação, pois as matérias primas utilizadas são ácidos graxos ao invés de triglicerídeos, o que a torna mais vantajosa devido à possibilidade do uso de matérias primas de baixo valor associado como resíduos, borras ácidas assim como também óleo vegetal de alto índice de acidez, e a não formação de glicerol. (ENCARNAÇÃO, 2008).

Essa reação também pode ser catalisada por ácidos e recebe a denominação de esterificação de Fischer, geralmente esse processo ocorre lentamente na ausência de ácidos fortes, mas quando deixada em um ácido (inorgânico) e um álcool em refluxo com uma pequena quantidade de ácido sulfúrico ou clorídrico concentrado ela atinge o equilíbrio em poucas horas, pelo princípio de *Le Chatelier* pode-se alterar o equilíbrio deslocando a reação no sentido de formação de ésteres pelo acréscimo de ácidos carboxílicos ou de álcool, a escolha do acréscimo de reagentes está em função da sua disponibilidade e de seu custo. Esse aumento no rendimento também pode ser estabelecido com a remoção de água (SOLOMONS, 2015).

Figura 2 - Mecanismo de esterificação catalisada por ácido.



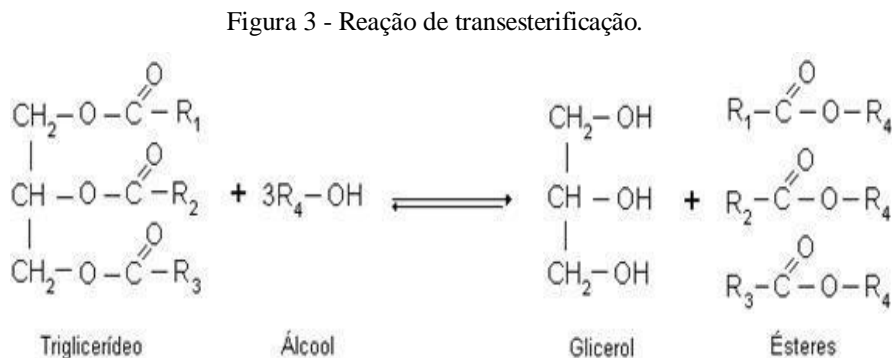
Fonte: Solomons (2015).

3.4.2 Processo de transesterificação

A transesterificação também chamada de alcoólise é a reação que ocorre entre um éster com um álcool, geralmente metanol ou etanol para formar um éster (biodiesel) e glicerina como coproduto da reação (FANGRUI; MILFORD, 1999). Este processo tem sido amplamente utilizado para evitar a alta viscosidade dos triacilglicéridos (MEHER *et al.*, 2006).

A reação de transesterificação pode ser realizada em meio ácido ou básico e tendo normalmente um álcool empregado como solvente, o que favorece a formação deste novo éster.

Contudo, a presença de um catalisador (ácido ou base) acelera consideravelmente esta conversão, como também contribui para aumentar o rendimento da mesma (Schuchardt *et al.*, 1998). O catalisador serve para aumentar a velocidade da reação, devido ao fato da reação ser reversível, um excesso de álcool é adicionado para deslocar o equilíbrio a favor dos produtos (ésteres). A reação pode ser catalisada por bases (NaOH, KOH), ácidos (H₂SO₄ e H₂SO₃, HCl) ou enzimas (lipases) (FANGRUI; MILFORD, 1999). A equação da transesterificação é ilustrada conforme a figura 3.



Fonte: Araújo (2008).

Segundo Araújo (2008) a reação de transesterificação sofre os efeitos das variações causadas pelo tipo de álcool, razão óleo/álcool, tipo e quantidade de catalisador, agitação da mistura, temperatura e pelo tempo de reação.

O processo de produção de biodiesel via transesterificação é realizado majoritariamente na presença de catalisadores básicos homogêneos. Os catalisadores homogêneos mais comumente utilizados em reações de transesterificação são NaOH, KOH e

H₂SO₄. Segundo Ma & Hanna (1999) alguns inconvenientes para o uso de catalisadores homogêneo básicos ocorrem devido à presença de água e ácido graxo, que reagindo com o catalisador podem provocar a saponificação e a hidrólise do éster, dificultando o processo de separação e ocorrendo também o consumo do catalisador.

A síntese de biodiesel utilizando catalisadores heterogêneos traz uma série de vantagens. Ao contrário da catálise homogênea, o catalisador heterogêneo é mais facilmente separado dos produtos finais da reação, há uma possibilidade de recuperação e reutilização do catalisador, necessária em regimes de produção contínua, e ainda não favorece a saponificação e a corrosão (DI SERIO *et al.*, 2007).

A transesterificação em meio heterogêneo para produção de biodiesel tem como objetivo melhorar a efetividade da sua produção e a qualidade final dos produtos da reação.

3.4.3 Processo por via enzimática

A transesterificação enzimática é uma alternativa promissora aos demais métodos, visto que enzimas são catalisadores naturais encontrados em seres vivos e biodegradáveis. As enzimas utilizadas são chamadas lipases. Segundo Araújo (2008), a catálise enzimática vem sendo estudada no intuito de resolver problemas associados a desvantagens do uso de catalisadores químicos, que podem ser superadas pelo emprego de lipases como biocatalisadores para a síntese de ésteres. De acordo com o trabalho de Gamba (2009), afirma que os ganhos ambientais desse processo são evidentes, por exemplo, menor gasto energético (baixas temperaturas), o glicerol é facilmente removido e a purificação de ésteres alquílicos é simples.

Na catálise enzimática possui diversos benefícios na produção de biodiesel, haja vista que há redução de energia, no processo não há corrosão dos equipamentos, o custo no tratamento de resíduos é baixo, além de um aproveitamento maior, pois não se obtém formação de produtos secundários evitando assim o desperdício (Gamba, 2009).

Constitui uma alternativa que não gera rejeito aquoso alcalino, possui menor produção de contaminantes, maior seletividade e reaproveitamento, causando menor impacto ambiental. No entanto, a enzima possui alto custo, se comparada com o catalisador químico, sendo a principal desvantagem do processo enzimático (URIESTE, 2004).

3.4.4 Processo por Ultrassom

O ultrassom é o nome que se dá as ondas sonoras com frequências acima dos 20 kilohertz (kHz) – o equivalente a 20 mil ciclos por segundo. Em geral, sons em frequências tão elevadas não são audíveis por humanos. Essa tecnologia pode ser usada para misturar reagentes que tendem a se separar, exatamente como o óleo e álcool usados na reação de transesterificação, reduzindo drasticamente os tempos reação.

Mediante inconvenientes relacionados anteriormente, o processo de produção de biodiesel utilizando ultrassom, insere-se neste contexto como alternativa ao processo convencional de produção, uma vez que as cavitações (formação, aumento e implosão de bolhas no meio reacional) geradas pelo ultrassom, aumentam a miscibilidade entre os reagentes, fornecem energia necessária para a reação, reduz o tempo de reação, reduz a quantidade de reagentes e aumenta o rendimento e a seletividade da reação (STAVARACHE *et al.*, 2007).

Dessa forma, com a utilização do ultrassom as reações acontecem mais rapidamente, com taxas de conversão maiores com uma menor quantidade de catalisador, reduzindo assim a quantidade de sabão produzida no processo, implicando em menores gastos quanto à purificação do biodiesel. Nesse caso usar menores quantidades de catalisador constitui facilidades na neutralização, uma vez que há pouco catalisador a ser neutralizado (KELKAR *et al.*, 2008).

3.5 VARIÁVEIS QUE INFLUENCIAM NA PRODUÇÃO DE BIODIESEL

Na reação de transesterificação diversos fatores ou variáveis influenciam no processo de produção de biodiesel, de acordo com as condições reacionais utilizadas para seu processamento. A seguir se comentará alguns destes fatores/variáveis.

3.5.1 Razão Molar

A razão molar é uma das mais importantes variáveis que afetam o rendimento dos ésteres de ácidos graxos na reação de transesterificação. A razão estequiométrica é de 1:3 (um mol de triglicerídeo para três moles de álcool) tendo como produto três moles de ésteres

alquílicos de ácidos graxos e um mol de glicerina. Entretanto, já foi mencionado anteriormente que a reação de transesterificação é uma reação em equilíbrio, que exige um excesso de álcool para direcionar a formação dos ésteres. Para uma maior conversão em ésteres é necessário o excesso da razão molar que deve ser maior ou igual a 1:6 (MEHER *et al.*, 2006). Entretanto, deve-se ter cuidado com o aumento dessa relação molar, pois um aumento muito elevado pode vir a aumentar a solubilidade da glicerina, interferindo na sua separação do produto final (ALBUQUERQUE *et al.*, 2008). Na reação de metanólise forma emulsões que desaparecem facilmente e rapidamente formam uma fase inferior rica em glicerina e uma superior rica em ésteres metílicos. Em se tratando da reação de etanólise, as emulsões são mais estáveis e mais difíceis de serem separadas, complicando a purificação dos ésteres (ZHOU *et al.*, 2003).

3.5.2 Tempo e Temperatura

Na literatura encontram-se diversos trabalhos voltados para o estudo da metanólise a diferentes temperaturas de reação (Freedma *et al.*, 1984), comprovando que seu rendimento está diretamente ligado à temperatura usada. Ao contrário do que se possa imaginar, a temperatura não funciona como catalisador, apesar de, o aumento desta, acelerar a reação. A temperatura aumenta a energia do meio reacional, porém não diminui a energia de ativação como um catalisador.

3.5.3 Ácidos graxos livres e de água

Para que a reação de transesterificação catalisada por uma base seja realizada por completo, é necessário que o valor dos ácidos graxos livres seja inferior a 3% (ALBARUBIO, 2007). Quanto maior for a acidez do óleo vegetal utilizado como reagente, menor será a conversão esperada (MEHER *et al.*, 2006).

O uso de um óleo vegetal com alto valor de acidez faz necessário o uso de hidróxido de sódio em excesso, para compensar a acidez, causando um aumento da viscosidade e favorecendo a produção de sabão, dificultando a separação da glicerina após o término da reação (MEHER *et al.*, 2006). O catalisador empregado (normalmente hidróxido de sódio ou de potássio para o caso da catálise homogênea) deve manter-se anidro e deve-se ter bastante cuidado com sua manipulação, pois o contato prolongado desses hidróxidos com o ar diminui

sua efetividade devido a sua interação com a umidade e com o dióxido de carbono do ar (ALBUQUERQUE *et al.*, 2008).

3.5.4 Tipo de catalisador

A maioria das reações de transesterificação é conduzida na presença de catalisadores homogêneos. Os mais utilizados para esse fim são os básicos, ácidos ou enzimáticos (Albuquerque *et al.*, 2008). Os catalisadores básicos têm-se mostrado mais eficientes em relação à catálise ácida (Gerpen, 2005; Fangrui & Milford, 1999), sendo os alcoóxidos os mais eficientes (ALBA-RUBIO, 2007). De acordo com Albuquerque *et al.* (2008) alguns trabalhos recentes propõem a catálise heterogênea na síntese de biodiesel, pois torna o processo mais simples e mais barato, visto que o catalisador é facilmente separado do produto e pode ser posteriormente reutilizado.

3.5.5 Velocidade de agitação

A velocidade de agitação é importante no processo de reação de transesterificação para produção de biodiesel, já que os óleos vegetais e gorduras animais são imiscíveis com metanol (ALBUQUERQUE *et al.*, 2008). A agitação deve ser intensa, para proporcionar a transferência de massa dos triglicerídeos da fase do óleo para a interface com o álcool utilizado, uma vez que a mistura da reação é heterogênea consistindo em duas fases. Quanto maior a agitação maior a transferência de massa entre os reagentes para formação dos produtos (STAMENKOVIC *et al.*, 2007).

3.5.6 Catálise Química

O desenvolvimento da catálise química tem sido uma maneira de aprimoramento de processos cada vez agressivos ao meio ambiente, diminuindo o grande volume de efluentes tóxicos produzidos. A utilização de catalisadores heterogêneos que se adequem as necessidades dos processos envolvidos, em termos de facilidade de separação, altas conversões, seletividade, sendo realmente competitivos com os catalisadores homogêneos, é o objetivo dos estudos de catálise.

A utilização de catalisadores nas reações químicas tem como objetivo aumentar a velocidade de reação pela diminuição da energia de ativação. Normalmente o catalisador atua no mecanismo da reação, sendo que ao final do processo o mesmo é restituído, permanecendo inalterado.

A rápida obtenção do produto de uma reação é exigência dos processos desenvolvidos em escala industrial, tornando-se indispensável o desenvolvimento de catalisadores homogêneos, heterogêneos e enzimáticos que são utilizados de acordo com a reação em que se deseja otimizar o processo.

Quando o catalisador e os reagentes encontram-se na mesma fase, a catálise se diz homogênea. A vantagem desta se dar exatamente pelo fato dos reagentes e catalisador estarem dispersos na mesma fase de maneira uniforme, assim a reação de formação dos produtos ocorre rapidamente. Entretanto este tipo de catálise não é muito específico e possui alguns inconvenientes, como a posterior separação do catalisador dos produtos.

Atualmente, buscam-se catalisadores mais específicos, reaproveitáveis e que gerem produtos de alta qualidade sem a necessidade de tantas purificações. Sendo assim, com o objetivo de atender a essas exigências, busca-se a utilização de catalisadores heterogêneos. Na catálise heterogênea, o catalisador encontra-se em uma fase diferente dos reagentes, geralmente, em fase sólida enquanto os reagentes em fase líquida ou gasosa. Tal processo é dependente da área específica do material. Inicialmente ocorrerá uma adsorção do reagente na superfície do catalisador de tal modo a facilitar a formação do produto, sendo que esta etapa de difusão para a superfície corresponde a um dos fatores limitantes da velocidade de reação. É importante entender a natureza desse tipo de transporte para superfície do catalisador, assim como a química que ocorre efetivamente nesta superfície. Os fatores que determinam a seletividade intrínseca do catalisador são de natureza eletrônica e geométrica, sabendo-se que o fator geométrico está relacionado com a força da ligação de adsorção química que é governada pelas características eletrônicas dos átomos envolvidos, se muito fraco não há adsorção, se muito forte, a adsorção é lenta (FIGUEIREDO; RIBEIRO, 1987).

Os sistemas heterogêneos oferecem diversas vantagens frente ao sistema ou catálise homogênea convencional, como:

- Os catalisadores sólidos podem separar facilmente dos produtos da reação, pois a separação é muito importante, permitindo a recuperação do catalisador para futuras reutilizações no meio reacional;
- Ao separar o catalisador do meio reacional, reduz e simplifica as etapas de lavagem;
- Da mesma forma que se reduz o volume de água para lavagem e purificação da fase orgânica, é uma vantagem muito importante do ponto de vista ambiental;
- Obtenção de um sistema trifásico;
- Não há a produção de emulsões de glicerina na fase orgânica;
- A possibilidade de utilização de matérias primas de menor qualidade e conseqüentemente de menor custo.

Todas as vantagens mencionadas acima levam a produção de um biodiesel e glicerol de alta pureza, o que facilita o cumprimento das especificações das normas de qualidade do biodiesel e a rentabilização do glicerol como coproduto.

3.6 CLASSIFICAÇÃO DOS CATALISADORES HETEROGÊNEOS

Quando o catalisador e os reagentes se encontram em fases diferentes e a reação ocorre majoritariamente na superfície do catalisador, o processo catalítico é denominado catálise heterogênea (LI, 2010; ROSS, 2012).

Catalisadores heterogêneos são bastantes empregados pelas indústrias, pois a maioria destes sólidos é robusto em temperaturas elevadas, isso possibilita uma gama de operações, outro motivo de se utilizar esse tipo de catalisador é que não se faz necessário o uso de etapas extras para separar ele das fases, isso é uma grande vantagens comparada com catalisadores homogêneos (ATKINS; SHRIVER, 2008).

Albuquerque *et al.* (2008) estudaram a produção de biodiesel por catálise heterogênea, pois o processo é simples, e mais viável financeiramente, visto que o mesmo é facilmente separado do produto e o catalisador heterogêneo pode ser reutilizado.

De acordo com o proposto por Shanks (2003), as vantagens dos catalisadores heterogêneos são: a fácil separação, enquanto que os catalisadores de fase homogênea requerem um pouco mais de trabalho para separar, de forma que o custo de produção do biodiesel e a recuperação do catalisador, álcool e glicerol se tornam mais barato.

Os catalisadores heterogêneos sólidos podem ser agrupados em sete grupos, segundo (SIVASAMY *et al.*, 2009): óxidos metálicos, óxidos metálicos mistos e dopados, catalisadores suportados, zeólitas, hidróxidos duplos lamelares, bases orgânicas, resinas aniônicas. A seguir se comenta sobre cada um desses grupos.

3.6.1 Óxidos metálicos

Óxidos metálicos são extensivamente empregados ambos como catalisadores e suportes de catalisadores para uma variedade de reações (Jackson & Hargreaves, 2009). Estes têm sido amplamente investigados como catalisadores para produção de biodiesel, sendo comum o uso de óxidos simples ou mistos que podem ser obtidos pela calcinação de um sal na presença do óxido de interesse (CORDEIRO *et al.*, 2011).

A catálise deste tipo inclui óxidos metálicos simples tais como MgO e CaO nas formas suportada ou não suportada, óxidos mistos de Zn e Al guanidinas suportadas em polímeros, Na/NaOH/Al₂O₃ e óxidos de Al₂O₃, ZnO ou CaO impregnados com Li⁺ ou K⁺ (JACKON; HARGREAVES, 2009).

3.6.2 Óxidos metálicos mistos e dopados

Os óxidos metálicos mistos ou dopados são utilizados na reação de transesterificação com o objetivo de melhorar a basicidade e outras propriedades catalíticas, conseguindo assim, uma maior atividade e estabilidade. Os óxidos metálicos apresentam um inconveniente durante a reação, pode ocorrer à lixiviação do dopante ou metal para o meio reacional.

Macleod *et al.* (2008) estudaram a atividade catalítica dos catalisadores LiNO₃/CaO, NaNO₃/CaO e KNO₃/CaO na reação de transesterificação obtendo-se 85-98 % em ésteres metílicos, nas seguintes condições reacionais: X_{RM} (1:6), X_{CAT} (5 % em relação à massa de óleo pesada), tempo (3 h) e temperatura (60° C)

3.6.3 Zeólitas

As zeólitas estão entre os catalisadores ácidos heterogêneos de destaque na produção de biodiesel a partir de óleos vegetais, sendo utilizada por diversos grupos de pesquisa.

Os zeólitos constituem um grupo numeroso de minerais que possuem uma estrutura porosa bem definida e que, pela sua natureza, são frequentemente utilizados como catalisadores ácidos na maior parte dos processos industriais que envolvem catálise ácida.

Os zeólitos são diferentes uns dos outros na sua composição básica, particularmente na relação entre a quantidade de silício e de alumínio e na sua estrutura, fatores que afetam as suas propriedades de adsorção e como catalisadores.

Algumas zeólitas vem sendo estudadas para produção de biodiesel, dentre elas podem ser destacadas:

A Zeólita NaX foi investigada na reação de transesterificação para produção de biodiesel nas seguintes condições reacionais: X_{RM} (1:6), X_{CAT} (0,03 g de catalisador para 0,3 mL de solução estoque de óleo), tempo (24h) e temperatura (150° C). Observou-se que o rendimento em éster metílico foi de > 90 % (SUPPES *et al.*, 2004).

A Zeólita NaX pré-impregnada com KOH foi estudada na reação de transesterificação para produção de biodiesel, as condições reacionais utilizadas foram: X_{RM} (1:10), X_{CAT} (3 % em relação à massa de óleo pesada), tempo (8h) e temperatura (65° C). O rendimento em éster metílico foi de 85,6 % (XIE *et al.*, 2007).

3.6.4 Hidróxidos duplos lamelares

Os hidróxidos duplos lamelares são conhecidos por apresentarem atividade catalítica para o processamento de polímeros, na indústria farmacêutica, como adsorventes. O método de síntese, a temperatura de calcinação e a estrutura vão influenciar na basicidade das hidrotalcitas (TICHIT *et al.*, 1995).

Os hidróxidos duplos lamelares (HDL) do complexo $MgAlCO_3$, caracterizados por grande área superficial e caráter alcalino, podem ser um material catalítico com potencial para a esterificação de ácidos graxos e glicerol. Além disso, estes catalisadores não apresentam efeito tóxico, são utilizados, inclusive, como encapsulantes de fármacos.

Barakos *et al.*, (2008) estudaram a transesterificação do óleo de algodão refinado e ácido derivado do óleo de algodão empregando como catalisador sólido do tipo hidróxido duplo lamelar ($Mg-Al-CO_3$). Os experimentos foram realizados a 200° C, com um relação molar óleo: metanol de 1:6, 1 % (m/m) de catalisador em 3 horas de reação, obtendo uma conversão de 99 % em biodiesel.

3.6.5 Bases orgânicas

Nesta família se encontram as guanidinas, as quais são compostas com basicidade semelhante frente aos hidróxidos alcalinos. Trata-se de compostos puros cristalinos com estrutura geral do tipo (R1R2N) (R3R4N) C = N-R5. Considerada uma classe de catalisadores inorgânicos alternativos, embora não tem sido muito estudados.

A Guanidina 1,5,7-triazobicyclo-[4.4.0]-dec-5-eno foi estudada na obtenção de ésteres metílicos, as condições reacionais foram: X_{RM} (2 g de metanol/8 g de óleo), X_{CAT} (1 % em relação à massa de óleo pesada), tempo (1h) e temperatura (70° C), obtendo-se maior 90 % de ésteres metílicos (SCHUCHARDT *et al.*, 1995).

A 1,1,3,3-tetrametilguanidina foi estudada na produção de biodiesel com as condições reacionais: X_{RM} (1,5 g de metanol/10 g de óleo), X_{CAT} (5 % em relação à massa de óleo pesada), tempo (3 h) e temperatura (80° C), obtendo-se 86,73 % de ésteres metílicos (FARIA *et al.*, 2008).

3.6.6 Resinas de troca iônica

Resinas de troca iônica são polímeros reticulados com unidades estruturais de carácter ácido ou básico que, quando em contato com uma solução, realizam permutas catiônicas ou aniônicas. As resinas de troca iônica são aplicadas em catálise heterogênea, atuando como catalisadores diretos ou como suportes.

Segundo Oliveira *et al.* (2010), estudaram a Resina Amberlyst 15 na produção de ésteres metílicos, as condições reacionais utilizadas foram: X_{RM} (1:12), X_{CAT} (12,5 % em relação à massa de óleo pesada), tempo (6 h) e temperatura (160° C). Obtendo-se 100% em ésteres metílicos.

3.7 CATALISADORES NATURAIS RENOVÁVEIS À BASE DE CaO

Diversos trabalhos são relatados na literatura, a respeito dos catalisadores heterogêneos utilizados para produção de biodiesel obtidos de fontes naturais. Os catalisadores heterogêneos mais utilizados para produção de biodiesel são à base de óxido de cálcio. Dentre eles destacam-se os derivados de materiais naturais ou residuais, que além de apresentarem as vantagens intrínsecas relacionadas à catálise heterogênea, diminuem os custos de produção do biodiesel.

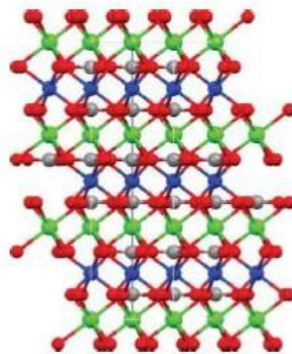
Muitos catalisadores básicos heterogêneos têm sido empregues na síntese do biodiesel, sendo que o CaO faz parte de um grupo de catalisadores amigos do ambiente. (VIRIYA-EMPIKUL *et al.*, 2010).

Geralmente, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ou $\text{Ca}(\text{OH})_2$ são os precursores na produção de CaO. Além disso, há fontes naturais de cálcio que podem ser obtidas de resíduos, tais como: dolomita, casca de caranguejo, casca de ovo, casca de molusco e escamas de peixes.

3.7.1 Dolomita

A fórmula química da dolomita é $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, formada pelos carbonatos de cálcio e magnésio (Dana, 1976), logo após calcinação resultam em seus óxidos (CaO e MgO), os quais desempenham atividade catalítica por apresentarem caráter básico, conforme ilustrada na Figura 4. A ativação da dolomita pode ocorrer por simples calcinação a temperaturas elevadas, onde os grupos carbonatos são decompostos gerando óxidos básicos dos respectivos metais que compõem o mineral. A mistura de óxidos obtida pela decomposição térmica da dolomita (CaO e MgO) pode ser utilizada como um catalisador heterogêneo na produção de biodiesel.

Figura 4 - Estrutura da dolomita $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$: Carbono (C) - cinza, Magnésio (Mg^{2+}) - azul, Cálcio (Ca^{2+}) - verde, Oxigênio (O^{2-}) - vermelho.



Fonte: Wilson et al., 2008.

3.7.2 Casca de Caranguejo Uçá

O caranguejo *Ucides cordatus* popularmente conhecido no Brasil como caranguejo-uçá, caranguejo do mangue ou caranguejo-verdadeiro (Figura 6) teve sua ocorrência registrada pela primeira vez no litoral brasileiro no início do século XIV pelos viajantes portugueses. O gênero *Ucides* é restrito às Américas, podendo ser encontrados em uma zona

limitada à costa oeste do Oceano Atlântico, desde a Flórida (EUA) até Santa Catarina (Brasil) (MELO, 1996).

Figura 5 - Carangueijo-Uça.



Fonte: <https://panoramadaaquicultura.com.br/a-producao-de-larvas-de-caranguejo-uca-em-sistema-de-cultivo-em-mesocosmos/>

A casca de caranguejo é um material altamente resistente, constituído principalmente por carbonato de cálcio e quitina associada à proteína e sais minerais (VIJAYARAGHAVAN *et al.*, 2005).

Boey *et al.* (2009) utilizaram Waste Mud Crab (*Scylla serrata*) como catalisador heterogêneo básico na transesterificação do óleo vegetal de palma para produzir biodiesel. O catalisador foi preparado pelo método de calcinação a 900° C/2h. As condições de reação foram otimizadas com o uso de um planejamento experimental mostrando que atividade catalítica máxima para produção dos ésteres metílicos é obtida quando se utiliza X_{RM} (1:5), X_{CAT} (5 %), temperatura (65° C) e velocidade de agitação 500 rpm, com conversão de 98,8 % a ésteres metílicos.

3.7.3 Escamas de peixe

As escamas formam o revestimento externo dos peixes ósseos. Podem ser classificadas como um material natural, sendo sua composição química compreendida basicamente por uma fração inorgânica (composta principalmente por hidroxiapatita e outras impurezas) e uma fração orgânica, cujo componente principal é o colágeno tipo I (Ikoma, 2003). Para ser utilizado como catalisador heterogêneo precisa antes passar pelo processo de trituração feita no liquidificador (figura 7), e posteriormente ser decomposta termicamente à elevadas temperaturas.

Figura 6- Escamas de Peixe.



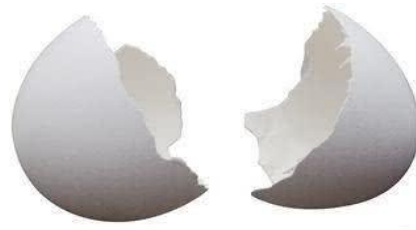
Fonte: Autor da pesquisa.

Todos os dias, toneladas de escamas e outros resíduos pesqueiros são destinados a aterros sanitários ou lixões, visto que há pouca ou nenhuma utilização desses rejeitos para algum fim útil. Dessa forma, o uso de escamas de peixe como material adsorvente no tratamento de resíduos tóxicos industriais e domésticos é ecologicamente correto por duas razões principais: remove os poluentes de efluentes e recicla um material que seria descartado.

3.7.4 Casca de Ovo

A casca de ovo é um resíduo de baixo valor agregado, e possui em sua composição grande quantidade de carbonato de cálcio que após o processo de calcinação (decomposição química por meio de altas temperaturas) pode ser transformado em óxido de cálcio, possuindo dessa forma, grande potencialidade como catalisador. A casca de ovo ou membranas de casca de ovo (Figura 8) é composta de proteínas com grupos dissulfeto e hidratos de carbono. Sua camada calcária é composta por uma rede de fibras proteicas, entre as quais se inserem cristais de carbonato de cálcio (96 % do peso da casca), carbonato de magnésio (1 %) e fosfato de cálcio (1 %) (NEVES, 1998).

Figura 7 - Casca de ovo de galinha.



Fonte: <https://www.remedio-caseiro.com/beneficios-e-propriedades-encontradas-na-casca-ovo/>

Correia (2012) estudou a eficiência de materiais com carbonato de cálcio, utilizando catalisadores naturais extraídos de casca de caranguejo, casca de ovo e dolomita.

O material da casca de ovo segundo Correia (2012) foi o melhor catalisador heterogêneo utilizado para produção de biodiesel nas condições reacionais otimizadas, obtendo-se um excelente resultado de conversão em $97,75 \pm 0,02$ % p/p de ésteres metílicos. Portanto, este valor se encontra dentro das especificações exigidas pela resolução da ANP 07/2008, o valor mínimo considerado biodiesel é de 96,5 % p/p em ésteres metílicos. O material apresentou elevada quantidade de cálcio, considerado de elevada pureza e fonte natural renovável de carbonato de cálcio.

3.7.5 Molusco

Os moluscos desenvolvem exoesqueleto rígido em forma de concha para se proteger de predadores e suportar a pressão hídrica do meio aquático em que habitam. As conchas são basicamente formadas pela deposição contínua do nácar pelo próprio molusco a partir da superfície interna da concha onde se desenvolve, proporcionando um mecanismo de defesa contra parasitas e uma forma de manter a área lisa e livre de corpos estranhos como grãos de areia (BOCCHESE, 2008).

O nácar é uma substância dura e brilhante composta de camadas de conchiolina, uma escleroproteína complexa formada de queratina, colágeno e elastina secretada pelo molusco e intercalada por camadas de calcita ou aragonita, (cristais de carbonato de cálcio) proporcionando alta dureza e rigidez à concha como mostra a figura 9.

Figura 8 – Concha e farinha de Molusco Bivalve.



Fonte: Autor.

De toda a quantidade de marisco produzida no mundo, apenas 20% é consumida na forma alimentar, sendo 80% constituída de casca onde 95% é composta de carbonato de cálcio. (PETCOV, 2007).

Os moluscos são muito apreciados na culinária sendo uma fonte de proteína importante, no entanto, a concha que consiste em mais de 70% de seu peso não serve para consumo humano, resultando em um passivo ambiental considerável (WHEELER,1992).

Agrawal *et al.* (2012) estudaram a atividade catalítica do exoesqueleto do molusco (*Pila globosa*) modificado termicamente a 900 °C/2,5h utilizando óleo de fritura e álcool metílico para produção de biodiesel. Através das condições reacionais otimizadas no presente trabalho foi verificado uma produção de 97,8 % a ésteres metílicos nas condições reacionais: X_{RM} (1:10), X_{CAT} (4 % em relação à massa de óleo pesada) durante 5 horas em sistema refluxo na temperatura de 60 °C.

Para que a utilização de cascas de mexilhões e ostras, em substituição ao carbonato de cálcio comercial, resulte em uma fonte tecnologicamente viável, essas podem passar por uma moagem via úmido e uma queima entre 400-500 °C para retirada da água e substratos orgânicos (BOCCHESE, 2008).

3.8 AS ESPECIFICAÇÕES DO BIODIESEL

3.8.1 Massa específica a 20° C

A massa específica a 20° C por unidade de volume, expressa em kg.m^{-3} , que é medida através de um hidrômetro (ASTM D 1298-99), densímetro digital (ASTM D 4052-96). A massa específica depende da composição relativa dos ésteres graxos e também da presença de impurezas. Os limites estabelecidos são 850 a 900 kg.m^{-3} .

3.8.2 Viscosidade Cinemática a 40° C

A viscosidade cinemática é uma das propriedades mais importantes, visto que afeta a atomização do combustível na câmara de combustão podendo provocar, entre outros problemas, a formação de depósitos. A viscosidade cresce com o tamanho da cadeia do éster graxo e com o grau de saturação. A definição de viscosidade é a resistência à vazão que um líquido apresenta quando submetido à ação da gravidade. Na prática, mede-se o tempo de escoamento de determinado volume do líquido através de um viscosímetro capilar (ASTM D 445). A viscosidade cinemática é expressa em $\text{mm}^2.\text{s}^{-1}$. No Brasil, o intervalo estabelecido varia entre 3,0 e 6,0 $\text{mm}^2.\text{s}^{-1}$.

3.8.3 Teor de água ou umidade

A presença de água no biodiesel em valores acima do que é permitido pela legislação causa consequências danosas não só ao motor, como ao meio ambiente. Entre essas consequências está o desgaste prematuro do bico injetor, danificando o motor, e o crescimento de microrganismos que degradam o biodiesel e favorecem a formação de emulsão e compostos que são prejudiciais ao motor. Em relação ao meio ambiente, a presença de água pode favorecer uma combustão inadequada do combustível, promovendo a formação e emissão de monóxido de carbono na atmosfera, contribuindo para problemas ambientais, como, por exemplo, o aquecimento global (MA; HANNA, 1999).

A umidade é determinada pelo método Karl-Fisher. Segundo Dantas (2006), a quantidade máxima de água permitida pela Agência Nacional do Petróleo (ANP) no biodiesel, corresponde a 0,05 %.

3.8.4 Teor de éster

O teor de éster é a medida da pureza do biodiesel, para que se possa quantificar o teor de ésteres metílicos e etílicos de ácidos graxos com cadeia entre C₁₄ e C₂₄ em amostras de biodiesel, a norma indicada utiliza a cromatografia gasosa (CG-FID) com padronização interna (heptadecanoato de metila). A coluna é do tipo capilar com fase estacionária de polietilenoglicol. O teor de ésteres graxos é expresso como fração em massa (%). O limite mínimo de pureza aceito é de 99,5 %.

3.8.5 Cálcio + Magnésio

A presença de cálcio + magnésio acima do permitido pela legislação, o que indica a presença de sabão, a quantidade destes metais pode ser determinados pela técnica de emissão atômica de plasma acoplado indutivamente (ICP-OES). O limite máximo para o somatório de cálcio e magnésio é de 5 mg.Kg⁻¹.

3.8.6 Índice de acidez

A produção de biodiesel depende também das condições reacionais de acidez na matéria prima. Van Gerpen *et al.* (2004) afirmam que a acidez elevada não é recomendada devido ao fato de o catalisador neutralizar os ácidos graxos livres, diminuindo a quantidade de catalisador disponível no meio reacional para a transesterificação dos triacilgliceróis, além de aumentar o tempo de reação.

O índice de acidez expressa como a massa de KOH em mg é necessário para neutralizar 1g de amostra. O método ASTM 664-06 determina o índice de acidez por titulação potenciométrica. O índice de acidez é uma medida do teor de ácidos graxos livres presente no biodiesel. O valor máximo aceito é de 0,50 mg.kg⁻¹.

4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Com a realização deste trabalho foi possível aprofundar conhecimentos sobre o biodiesel.

O biodiesel tem sido apontado como um potencial substituto do diesel, ou seja, não só pelas suas características químicas e físicas, mas também por ser um combustível muito mais ecológico e que permite dar alguma independência energética face aos combustíveis fósseis, proveniente de fontes não renováveis.

Os resultados obtidos de acordo com esse trabalho de revisão mostram que os catalisadores heterogêneos necessitam de uma modificação térmica para serem aplicados na reação de transesterificação com álcool metílico, pois os mesmos em sua forma natural não possuem atividade catalítica, pois se apresentam como carbonato de cálcio e hidróxido de cálcio.

Vale salientar que, quanto maior a concentração de óxido de cálcio ou de magnésio presentes no material, maior será a produção de ésteres metílicos.

Os catalisadores heterogêneos apresentam vantagens na produção de biodiesel, segundo as pesquisas relatadas na literatura quando aplicados na reação de transesterificação apresentam uma série de vantagens: fácil separação do meio reacional, possibilidade de recuperação e reutilização em diversos ciclos na reação, além de altos percentuais de conversão para biodiesel. Estas vantagens tornam o processo de catálise heterogênea ambientalmente e tecnicamente viável.

REFERÊNCIAS

<https://www.biodieselbr.com/noticias/pesquisa/ultrassom-producao-biodiesel-rapida-200612.htm>. Acesso em: 18 de julho de 2018

AGRAWAL, S.; SINGH, B.; SHARMA, Y.C. Exoskeleton of a mollusk (*Pila globosa*) as a heterogeneous catalyst for synthesis of biodiesel using used frying oil. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v.51, p.11875-11880, 2012.

ALBA-RUBIO, A.C., **Preparación de Catalizadores Sólidos Básicos Activos en la Transesterificación de Triglicéridos**. Proyecto Fin de Carrera, Universidade de Málaga – Espanha, 2007.

ALBUQUERQUE, M. C. G., URBISTONDO, I. J.; GONZÁLES, J. S.; ROBLES, J. M. M.; TOST, R.M.; CASTELLÓN, E.R.; LÓPEZ, A.J.; AZEVEDO, D.C.S.; CAVALCANTE Jr., C.L. CaO supported on mesoporous sílicas as basic catalysts for transesterification reactions, *Applied Catalysis A: General*, v.334, p. 35-43, 2008.

ARAÚJO, G. S. **Produção de biodiesel a partir de óleo de coco (*Cocos nucifera* L.)**. 2008. 104f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2008.

ASTM D 445. Standard Test Method for Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids.

ASTM D 1298-99. Standard test method for density, relative density (specific gravity), or API gravity of crude petroleum and liquid petroleum products by hydrometer method.

ASTM D 4052-96. Standard test method for density and relative density of liquids by digital density meter.

ATABANI A.E.; SILITONGA A.S.; BADRUDDIN I.A.; MAHLIA T.M.I.; MASJUKI H.H.; MEKHILEF S.; **Renewable and Sustainable Energy**, v. 16, Issue 4, May 2012, Pages 2070-2093.

ATKINS, P. W.; SHRIVER, D. F. **Química Inorgânica**. 3. ed. Porto Alegre: Bookman, 2008, 816 p.

BARAKOS, N., PASIAS, S., PAPAYANNAKOS, N. Transesterification of triglycerides in high and low quality oil feeds over an HT2 hydrotalcite catalyst. **Bioresource Technology**, v.99, p 5037-5042, 2008.

BENEVIDES, M. S. L. **Estudo sobre a produção de biodiesel a partir de oleaginosas e análise de modelos cinéticos do processo de transesterificação via catálise homogênea.** 2011. 75 f. Monografia (Bacharelado em Ciência e Tecnologia). Universidade Federal Rural do Semi-Árido, Angicos, 2011.

BIODIESELBR. Matéria prima para biodiesel. 2006. Disponível em:
<<http://www.biodieselbr.com/plantas/oleaginosas.htm>>. Acesso em: 31/08/18

BIODIESELBR. Tudo sobre biodiesel. Curitiba, 2009. Disponível em:
<<http://www.biodieselbr.com/biodiesel/biodiesel.htm>>. Acesso em: 03/01/2018.

BOCCHESI, D. C. **Projeto Valorização dos Resíduos da Maricultura: Eliminação de matéria orgânica de conchas de ostras por processo biológico.** UFSC: Florianópolis, setembro, 2008.

BOEY, L.P.; MANIAM, P.G.; HAMID, A.S. Utilization of Waste Crab Shell (*Scylla serrate*) as a Catalyst in Palm Olein Transesterification. **Journal of Oleo Science**, v.58 (10), p.499-502, 2009.

BRASIL. AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEL ANP. RESOLUÇÃO ANP Nº 32, DE 16.10.2007. **DOU** 17.10.2007. Disponível em: <<http://legislacao.sefaz.se.gov.br>>. Acesso em: 19 jul.2018.

BRASIL. Resolução anp nº 14, de 11.5.2012 - dou 18.5.2012. Disponível em:
<http://www.lex.com.br/legis_23365001_RESOLUCAO_N_14_DE_11_DE_MAIO>. Acesso em: 02 de janeiro de 2018.

CAMARGOS, R. R. S. **Avaliação da viabilidade de se produzir biodiesel através da transesterificação de óleo de grãos de café defeituosos.** 2005. Dissertação de mestrado - Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2005.

CASTRO, B. C. S. **Otimização das Condições da Reação de Transesterificação e Caracterização dos Rejeitos dos Óleos de Fritura e de Peixe para Obtenção de Biodiesel.** 2009. Dissertação. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.

CORDEIRO, C. S.; DA SILVA, F. R.; WYPYCH, F.; RAMOS, L.P. Catalisadores Heterogêneos para a Produção de Monoésteres Gordos (Biodiesel), **Química Nova**, 34(3), 477-486. 2011

CORLEY, R. H. V; TINKER, P. B. **The Oil Palm.** 4rd. ed. New York: Blackwell. 2003. 562 p.

CORREIA, L.M. **Caracterização e aplicação de catalisadores heterogêneos obtidos a partir de fontes naturais à base de óxidos básicos para produção de biodiesel**. 2012. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Ceará. Fortaleza. 2012.

CRESTANA, S. Matérias-primas para produção biodiesel: Priorizando alternativas. In: **Combustíveis alternativos: visão, expectativas e soluções**. São Paulo, 2005. p. 130-142.

DANTAS, H. J. **Estudo Termo analítico, Cinético e Reológico de Biodiesel Derivado do Óleo de Algodão**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal da Paraíba – UFPB, João Pessoa, 2006.

DEMIRBAS, A. Importance of biodiesel as transportation fuel. **Energy Policy**, v.35, p. 4661-4670, 2007.

DI SERIO, M; COZZOLINO, M; GIORDANO, M; TESSER, R; PATRONO, P.; SANTACESARIA, E. From Homogeneous to Heterogeneous Catalysts in Biodiesel Production. **Industrial Engineering Chemistry Research**, 46, p. 6379–6384, 2007.

EMBRAPA. **Tecnologia de Produção de Soja: Região central do Brasil**. Londrina: Embrapa Soja: Embrapa Cerrado: Embrapa Agropecuária Oeste: ESALQ, 2002. 199p.

EMBRAPA/CNPDIA- Agroenergia: óleos vegetais, o substituto do diesel, 2005. Disponível em: <<http://www.agronline.com.br/artigos/artigo.php?id=282&pg=2&n=2>>. Acesso em: 06 de janeiro de 2018.

ENCARNAÇÃO, A. P. G.; **Geração de biodiesel pelos processos de transesterificação e hidroesterificação: uma avaliação econômica**. 2008. Dissertação de mestrado. Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2008.

ENCIMAR, J.M.; GONZÁLEZ, J.F.; RODRÍGUEZ-REINARES, A. Ethanolysis of used frying oil. Biodiesel preparation and characterization. **Fuel Processing Technology**, v. 88, p.513-522, 2007.

FANGRUI, M.; MILFORD, A. H.; Biodiesel production: a review. **Bioresource Technology**, v.70, p.1-15, 1999.

FARIA, E. A.; RAMALHO, H. F.; MARQUES, J. S.; SUARES, P. A. Z.; PRADO, A. G. S. Tetramethylguanidine covalently bonded onto silica gel surface as an efficient and reusable catalyst for transesterification of vegetable oil. **Applied Catalysis A: General**, v. 338, p. 72-78, 2008.

FERRARI, R. A.; SCABIO, A.; OLIVEIRA, V. S.; biodiesel production and its use at UEPG. **Ciências Exatas da Terra**, v. 10, n. 2, p. 45-52, 2004.

FERRARI, R.A.; OLIVEIRA, V.S.; SCABIO, O.A. (2005) Biodiesel from Soybean: Characterization and Consumption in an Energy Generator. **Química Nova**, 28, 19-23. 2005. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422005000100004>>. Acesso em: 18 jun.2018.

FIGUEIREDO, J.L.; RIBEIRO, F.R.; **Catálise Heterogênea**. Lisboa: Calouste-Gulbenkian, 1987.

FIRESTONE, D. **Physical and chemical characteristics of oils, fats and waxes**. 2^a ed., W- D.C:AOCs Press, p.204, 2006.

FREEDMA, B.; PRYDE, E.H.; MOUNTS, T.L., Variables Affecting the Yields of fatty Esters from Transesterified Vegetable Oils. **J. Am. Chem. Soc.** v.61, p. 1638-1643, 1984.

FONTANA, J. D. **Biodiesel**: para leitores de 9 a 90 anos. Curitiba: Ed. UFPR, 2011, 253 p.

FREITAS, C.; & PENTEADO, M. **Biodiesel**: Energia do Futuro. 1. ed. Letra Boreal: São Paulo, 2006.

GAMBA, M. **Produção de biodiesel através de catálise enzimática em líquido iônico**. 2009. Dissertação (mestrado em química). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2009.

GERPEN, J.V.; Biodiesel processing and production. **Fuel Processing Technology**, v. 86, p. 1097-1107, 2005.

HAROLD, S., Industrial vegetable oils: opportunities within the European biodiesel and lubricant markets. Part 2 Market characteristics. **Lipid technol.**, 10: 67-70 p, 1997.

HOLANDA, A. Cadernos de Altos Estudos. **Biodiesel e inclusão social**. Câmara dos Deputados: Brasília, 2004. 189p.

IBGE (Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística). **Pesquisa Agrícola Municipal**. 2004. Disponível em: <<http://www.ibge.org.br>> Acesso em: 01 agosto 2018.

IKOMA, T.; KOBAYASHI, H.; TANAKA, J.; WALSH, D.; MANN, S. Microstructure, mechanical and biomimetic properties of fish scales from *Pagrus major*. **Journal of Structural Biology**, v. 142, 327-333, 2003.

JACKSON, S. D.& HARGREAVES, J.S. J. "**Metal Oxide Catalysis**", vol. 2, WILEY-VCH, Weinheim, Germany, 2009. pp. 645.

KELKAR, M. A.; GOGATE, P. R.; PANDIT, A. B., Intensification of esterification of acids for synthesis of biodiesel using acoustic and hydrodynamic cavitation. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 15, p. 188-194, 2008

KNOTHE, G. Dependence of biodiesel fuel properties on the structure of fatty acid alkyl esters. **Fuel Processing Technology**, v. 86, p.1059–1070, 2005.

KNOTHE, G.; Analyzing biodiesel: standards and other methods. **J. Am. Oil Chem. Soc.**, v.83, p. 823, 2006.

LIMA, J. R. O.; SILVA, R. B.; SILVA, C. C. M.; SANTOS, L. S. S.; SANTOS JUNIOR, J. R.; MOURA, E. M.; MOURA, C. V. R. Biodiesel de babaçu (*Orbignya sp.*) obtido por via etanoica. **Química Nova**, v.30, p. 600-603, 2007.

LOTERO, E.; LIU, Y. J.; LOPES, D. E.; SUWANNAKARN, K.; BRUCE, D. A.; Goodwin, J. G. Synthesis of Biodiesel via Acid Catalysis. **Industrial and engineering chemistry research**, 44, 5353, 2005. DOI: <https://doi.org/10.1021/ie049157g>

LUIZON FILHO, Roberto Antônio. **Sínteses e caracterização de zeólitas para imobilização da lipase de *Thermomyces lanuginous* aplicada a produção de biodiesel a partir de óleo de palma via rota etílica**. 2012. f. Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista, Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas, São José do Rio Preto, 2012.

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

MASJUKI, H.H., SAPUAN, S.M. Palm oil methyl esters as lubricant additive in a small diesel engine. **J Am Oil Chem Soc.**, 72, 609–612, 1995. <https://doi.org/10.1007/BF02638864>

MACLEOD, C. S.; HARVEY, A. P.; LEE, A. F.; WILSON, K. Effect of reaction conditions on the catalytic performance of H₃PW₁₂O₄₀ heteropolyacid catalyst in the direct preparation of dichloropropanol from glycerol in a liquid-phase batch reactor. **Chemical engineering journal**, 25, 5, 2008.

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

MENDONÇA, M. A. et al. Alterações físico-químicas em óleos de soja submetidos ao processo de fritura em unidades de produção de refeição no Distrito Federal. **Com. Ciências Saúde**, v. 19, p. 115-122, 2008.

MELO, G. A. **Manual de identificação de Brachyura (caranguejos e siris) do Litoral Brasileiro**. Fapesp: Plêiade, 1996.

NEVES, M. A. **Alternativas para valorização da casca de ovo como complemento alimentar e em implantes ósseos**. 1998. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Alimentos). Departamento de Ciência e Tecnologia de Alimentos Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis. 1998.

OLIVEIRA, E. V. A. **Síntese de biodiesel a partir da transesterificação do óleo de soja por catálise homogênea e heterogênea**. 2010. Dissertação de Mestrado. Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010

PARENTE, E. S. **Biodiesel: uma aventura tecnológica num país engraçado**. Fortaleza: Tecbio, 2003. 65p.

PETCOV, HFD. **Estudo de viabilidade técnica, econômica e financeira de implantação unidade de beneficiamento de mexilhão**. EPAGRI, 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. AND ANDRADE, J.B. Biodiesel: An Overview. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, 16, 1313-1330. 2005. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1590/S0103-50532005000800003>>. Acesso em: 15 jul. 2018.

QUEIROZ, T.F.N.; MOREIRA, M.A., SEDIYAMA, C.S.; ROCHA, V.S. Qualidade fisiológica de sementes de soja de linhagens sem lipoxigenases. **Revista Ceres**, Viçosa, v.49, n.284, p.395-404, 2002.

QUESSADA, T. P; GUEDES, C. L. B.; BORSATO, D.; GAZZONI, B. F.; GALÃO, O. F., Obtenção de biodiesel a partir de óleo de soja e milho Utilizando catalisadores básicos e catalisador ácido. **Enciclopédia biosfera**, Centro Científico Conhecer - Goiânia, v.6, n.11; 2010.

RAMOS, L. P.; DOMINGOS, A. K.; KUCEK, K. T.; WILHELM, H. M. Biodiesel: um projeto de sustentabilidade econômica e sócio-ambiental para o Brasil. **Biociência: Ciência e Desenvolvimento**, v.31, p.28-37, 2003.

SAMBANTHAMURTHI, R.; SUNDRAM, K.; YEW-AI, T. Chemistry and biochemistry of palm oil. **Progress in Lipid Research**, v. 39, p. 507-558, 2000.

SANTOS, L. C. **Aproveitamento de óleo de fritura para a produção de sabão de baixo custo**. In: CONGRESSO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA E TECNOLOGIA EM ENGENHARIA, 21, 2008, santa Maria, RS. **Anais...**Santa Maria, RS, 2008.

SARAF, S.; THOMAS, B. Influence of feedstock and process chemistry on biodiesel quality. **Ichem E**, v. 85 (B5), p 360-364, 2007.

SCHUCHARDT, U.; VARGAS, R. M.; GELBARD, G. Alkylguanidines as catalysts for the transesterification of rapeseed oil. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 99, p. 65- 70, 1995.

SCHUCHARDT, U.; SERCHELI, R.; VARGAS, R. M. Transesterification of vegetable oils: a review. **J. Braz. Chem. Soc.**, São Paulo, v. 9, n. 3, Maio 1998.

SHANKS H.; B. Organosulfonic Acid-Functionalized Mesoporous Silic as for the Esterification of Fatty Acid. **Journal of Catalysis**, v. 219, 329-336, 2003.

SIVASAMY, A.; CHEAH, K. Y.; FORNASIERO, P.; KEMAUSUOR, F.; ZINOVIEU, S.; MIERTUS, S. Catalytic applications in the production of Biodiesel from vegetable oils. **ChemSusChem.**, v.2, p. 278-300, 2009.

SLUSZZ, T.; MACHADO, J. A. D. Características das Potenciais Culturas Matérias-Primas do Biodiesel e sua Adoção pela Agricultura Familiar. Sociedade Brasileira de Economia e Sociologia Rural. CONGRESSO DA SOBER:“Questões Agrárias, Educação no Campo e Desenvolvimento”. 54, 2006. **Anais...**Fortaleza – CE, 2006.

SOLOMONS, T.W GRAHAM; FRYHLE, CRAIG.B. **Química orgânica** (volume 1). 20 ed: Rio de Janeiro: LTC, 2015.

STAMENKOVIC, O.S., LAZIC, M.L., TODOROVIC, Z.B., VELJKOVIC, V.B., SKALA. D.U. The effect of agitation intensity on álcali-catalyzed methanolysis of sunflower oil. **Bioresource Techonology**, v.98, p. 2688-2699, 2007.

STAVARACHE C. A.; VINATORU M. A. Y.; MAEDA, B. H., Ultrasonically driven continuous process for vegetable oil transesterification, **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 14 p. 413–417, 2007

SUAREZ, A.; Z.; P. et al. Novos Catalisadores para a Reação de Metanólise do Óleo de Soja. CONGRESSO BRASILEIRO DE CATÁLISE, 12, 2003. **Anais...**Rio de Janeiro, 2003.

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, p. 213-223, 2004.

TICHIT , D. M.H.; LHOUTY, A.; GUIDA, B.H.; CHICHE, F.; FIGUERAS, A. Aurox; BARTALINI, D; GARRONE, E. Textural Properties and Catalytic Activity of Hydrotalcites. **Journal of Catalysis**, 151, No. 1, 1995.

URIOSTE D.; **Produção de biodiesel por catálise enzimática do óleo de babaçu com álcoois de cadeia curta**. 2004. Tese de Mestrado. Faculdade de Engenharia Química de Lorena, 2004.

VAN GERPEN, J.; SHANKS, B.; PRUSZKO, R. CLEMENTS, D.; KNOTHE, G.; **Biodiesel Production Technology**. August 2002-January 2004. Golden Colo.: National Renewal Energy Laboratory, 2004.

VIJAYARAGHAVAN, K.; PALANIVELU, K.; VELAN, M. Biosorption of copper, cobalt and nickel by marine green alga *Ulva reticulata* in a packed column. *Chemosphere*. **Bioresource Technology**, v. 97, p. 1411, 2005.

VIRIYA-EMPIKUL, N., KRASAE, P., PUTTASAWAT, B., YOOSUK, B., CHOLLACOOP, N., FAUNGNAWAKIJ, K. Waste shells of mollusk and egg as catalyst for biodiesel production catalyts. **Bioresour Technol**, v. 101, p. 3765-3767, 2010.

WEISS, E. A. **Oil seed crops**. London: Longman, 1983. 659 p.

WHEELER, A. P.; SUGA, S.; WATABE, N.; **Hard tissue mineralization and determination**. Springer-Verlag: Tokyo, 1992.

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

ZHANG Y.; DUBE, M.A.; MCLEAN, D.D.; KATES, M. Biodiesel Production from Waste Cooking Oil: 1. Process Design and Technological Assessment. **Bioresource Technology**, 89, 1-16. 2003. Disponivel em: <[http://dx.doi.org/10.1016/S0960-8524\(03\)00040-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0960-8524(03)00040-3)>. Acesso em: 15 mai. 2018.

ZHOU, W.; KONAR, S.K.; BOOCOCK, D.G.V. Ethyl Esters from the Single-Phase Base-Catalyzed Ethanolysis of Vegetable Oils. **J. Am. Oil Chem. Soc.**, v.80, p.367-371, 2003.