

URI – CAMPUS DE ERECHIM
DEPARTAMENTO DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS
PROGRAMA DE MESTRADO EM ENGENHARIA DE ALIMENTOS

**UTILIZAÇÃO E REUSO DOS CATALISADORES KSF E AMBERLYST 15 NA
PRODUÇÃO DE BIODIESEL EM PRESENÇA DE CO-SOLVENTES**

CLÉBER CALGAROTO

Dissertação de Mestrado submetida ao Programa de Pós-Graduação, em Engenharia de Alimentos da URI-Campus de Erechim, como requisito parcial à obtenção do Grau de Mestre em Engenharia de Alimentos, Área de Concentração: Engenharia de Alimentos, da Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões – URI, Campus de Erechim.

ERECHIM, RS – BRASIL

DEZEMBRO DE 2010

**UTILIZAÇÃO E REUSO DOS CATALISADORES KSF E AMBERLYST 15 NA
PRODUÇÃO DE BIODIESEL EM PRESENÇA DE CO-SOLVENTES**

CLÉBER CALGAROTO

Dissertação de Mestrado submetida à Comissão Julgadora do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos como parte dos requisitos necessários à obtenção do Grau de Mestre em Engenharia de Alimentos, Área de Concentração: Engenharia de Alimentos.

Comissão Julgadora:

Sibele Berenice Castellã Pergher, D. Sc.

Orientadora

José Vladimir de Oliveira, D. Sc.

Orientador

Marcio Antonio Mazutti, D. Sc.

Orientador

Clarissa Dalla Rosa, D. Sc.

Marcos Lúcio Corazza, D.Sc.

Erechim, dezembro de 2010

NESTA PÁGINA DEVERÁ SER INCLUÍDA A FICHA CATALOGRÁFICA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO. ESTA FICHA SERÁ ELABORADA DE ACORDO COM OS PADRÕES DEFINIDOS PELO SETOR DE PROCESSOS TÉCNICOS DA BIBLIOTECA DA URI – CAMPUS DE ERECHIM.

AGRADECIMENTOS

O nosso crescimento e tudo o que vivenciamos e aprendemos, só acontece devido a uma troca de experiências, e a primeira dessas trocas foi com meus pais, que desde o início estiveram ao meu lado, e, sem dúvida nenhuma, em todos esses dias e os que ainda viram, sempre terei deles o apoio necessário para qualquer desafio, então meu agradecimento merecido a ambos, meu pai, Lecenildo Luiz Calgaroto, e minha mãe, Nilza Pasinato Calgaroto, obrigado por tudo.

A Deus por estar sempre a meu lado nas horas de indecisão, onde tudo parece perdido.

A minha namorada Emilia Dal Moro, pelos momentos compartilhados, pelas palavras encorajadoras, pela presença constante em minha vida.

Aos meus orientadores, José Vladimir de Oliveira, Sibebe Berenice Castellã Pergher e Márcio Mazutti, por todas as horas dedicadas às minhas dúvidas e aflições, bem como a todo o suporte dado nesta caminhada, meu muito obrigado.

Aos meus colegas de Laboratório de Termodinâmica e Biotecnologia, em especial a Cláudia, Ilizandra e Josamaique, pelo auxílio e presteza em todas as ocasiões, e a todos os demais que tive o prazer do convívio.

A minha irmã Selma, pela ajuda e apoio quando se fez necessário.

Em fim a todos os amigos que fiz durante esta caminhada e aqueles que de alguma maneira contribuíram para a realização deste trabalho.

***“A teoria sempre acaba, mais cedo ou mais tarde,
assassinada pela experiência”.***

Albert Einstein

Resumo da Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos como parte dos requisitos parciais necessários para a obtenção do Grau de Mestre em Engenharia de Alimentos.

UTILIZAÇÃO E REUSO DOS CATALISADORES KSF E AMBERLYST 15 NA PRODUÇÃO DE BIODIESEL EM PRESENÇA DE CO-SOLVENTES

CLÉBER CALGAROTO

Orientadores: José Vladimir de Oliveira

Sibele Berenice Castellã Pergher

Marcio Antonio Mazutti

O método usual para a produção de biodiesel é a transesterificação com catalisadores homogêneos alcalinos. Porém, a transesterificação a partir de catalisadores heterogêneos tem se tornado cada vez mais investigada, pois corrige as deficiências apresentadas pela catálise homogênea. Através de um estudo preliminar da transesterificação do óleo de pinhão manso, foi possível selecionar, entre uma gama de 28 catalisadores heterogêneos, dois catalisadores de melhor resultado (Argila KSF e resina Amberlyst 15) além de condições otimizadas de rendimento em biodiesel para os catalisadores mencionados. O objetivo deste trabalho é submeter o óleo de soja à transesterificação com os catalisadores KSF e Amberlyst 15 nas condições previamente otimizadas, e em presença de co-solventes de diferentes polaridades (THF, n-hexano, éter de petróleo e acetona), em uma razão fixa de reagentes para co-solventes de 1:1 (v/v), reproduzindo os melhores resultados para o óleo de pinhão manso nas mesmas condições de reação. Buscou-se também verificar a possibilidade de reuso dos catalisadores avaliados através de diferentes métodos de regeneração. Com os resultados obtidos, foi observado que para todos os co-solventes testados ocorreu um decréscimo do rendimento em ésteres metílicos quando comparado com a reação sem co-solvente. A principal razão desse comportamento foi a grande quantidade de co-solvente utilizada, o que propiciou um efeito de diluição dos reagentes, além de possivelmente interferir na atividade ácida dos catalisadores testados. A diferença de qualidade dos óleos testados (óleo de soja comercial e óleo de pinhão manso sem pré-tratamento) não acarretou diferenças de conversão em biodiesel, demonstrando não interferir na transesterificação heterogênea com KSF e Amberlyst 15. A reutilização dos catalisadores demonstrou ser possível somente com a ativação ácida, o que possibilitou a resina Amberlyst 15 aumentar o rendimento reacional e manter-se ativa pelos quatro ciclos avaliados. O contrário foi constatado para a argila KSF, onde apenas a lavagem com metiletilcetona seguida de calcinação a 400°C demonstrou ser ineficiente para possibilitar seu reuso.

Abstract of Dissertation presented to Food Engineering Program as a partial fulfillment of the requirements for the Master in Food Engineering

UTILIZATION AND REUSE OF KSF AND AMBERLYST 15 CATALISTS IN THE BIODIESEL PRODUCTION WITH CO-SOLVENTS

CLÉBER CALGAROTO

Advisors: José Vladimir de Oliveira

Sibele Berenice Castellã Pergher

The usual method to produce the biodiesel through the alkaline catalysts transesterification, meanwhile, the transesterification with heterogeneous catalysts has been each bout more investigated, because fixed the defects showed by the homogeneous catalyze. The present study treats of the prosecution of a previous work, what could to select the better heterogeneous catalysts in relation of wide range of the 28 tested, also optimized conditions of yield on biodiesel to the two catalysts with better results (KSF clay e Amberlyst 15 resin). The objective of this work is to submit the soybean oil to transesterification with the KSF and Amberlyst 15 catalysts in previous optimized conditions, and in presence of co-solvents with different polarities (THF, n-hexane, petroleum ether e acetone), in a fix ratio of reactants to co-solvent of 1:1 (v/v), reproducing the best results to the *Jatropha curcas* oil in the same reaction condition. Besides this, it was searched to verify the possibility of reuse of the evaluated catalysts through different methods of regeneration. With the obtained results, it was observed that for whole tested co-solvents occurred a lower in yield of methyl ester when compared with a without co-solvent reaction. The major reason of this behavior was the great quantity of co-solvent employed, what propitiate a higher effect of reactants dilution, also possibly to interfere in acid activity of the tested catalysts. The difference of quality in tested oils (commercial soybean and *Jatropha* oil without treatment) not ensue differences in the biodiesel conversion, demonstrating not to interfere in the heterogeneous transesterification with KSF and Amberlyst 15. The reutilization of catalysts showed to be possible only with acid activation, what could the Amberlyst 15 resin to increase the reaction yield and to keep itself active for the four evaluated cycles. Instead was beholden to the KSF clay, where alone washed with metiletilcetone follow by calcinations at 400°C evinced to be inefficient to allow your reuse.

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	IV
RESUMO.....	VI
ABSTRACT	VII
LISTA DE FIGURAS.....	X
LISTA DE TABELAS	XI
LISTA DE ABREVIATURAS.....	XIII
1. INTRODUÇÃO.....	- 1 -
1.1 MOTIVAÇÃO E RELEVÂNCIA.....	- 2 -
1.2 OBJETIVO GERAL	- 5 -
1.2.1 Objetivos específicos	- 5 -
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	- 6 -
2.1 BIODIESEL	- 6 -
2.2 Produção de biodiesel via transesterificação	- 9 -
2.2.1 Transesterificação a partir de óleo de soja	- 10 -
2.2.2 Transesterificação a partir de óleo de pinhão manso	- 12 -
2.2.3 Rota não catalítica e catálise enzimática	- 14 -
2.2.4 Transesterificação Heterogênea.....	- 15 -
Resina Amberlyst 15.....	- 19 -
Comportamento de materiais poliméricos (resinas) em solução	- 20 -
Argila KSF	- 22 -
2.3 Reutilização de catalisadores.....	- 26 -
2.4 Características dos solventes orgânicos quanto à polaridade	- 27 -
2.4.1 Misturas de solventes orgânicos.....	- 30 -
2.4.2 Co-solventes em reações químicas	- 33 -
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	- 35 -
3.1 Especificações dos materiais	- 35 -
3.2 Descrição do aparato e procedimento experimental	- 36 -
3.2.1 Reação de transesterificação	- 36 -
Óleo de soja	- 36 -
Óleo de Pinhão manso	- 40 -

3.2.2 Determinação do teor de ésteres metílicos.....	- 40 -
3.2.3 Reutilização dos catalisadores.....	- 42 -
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	- 45 -
4.1 Reações de transesterificação para o óleo de soja.....	- 45 -
4.2 Reações de transesterificação para o óleo de pinhão manso.....	- 50 -
4.3 Reutilização dos catalisadores.....	- 52 -
5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES.....	- 58 -
5.1 CONCLUSÕES	- 58 -
5.2 sugestões.....	- 58 -
6. REFERÊNCIAS.....	- 60 -

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1: Mecanismo de reação de transesterificação.	- 9 -
Figura 2.3: Representação esquemática da reação de copolimerização de estireno com divinilbenzeno (Coutinho e Rezende, 2001).	- 20 -
Figura 2.4: Estrutura da montmorillonita.....	- 24 -
Figura 2.5: Modelo esquemático de solvatação seletiva de íons em um mistura binária de solventes A e B (1:1) (Strehlow e Schneider, 1971). (a) Solvatação homoseletiva: ambos os íons são solvatados pelo mesmo solvente A. (b) Solvatação heteroseletiva: o cátion é solvatado preferencialmente pelo solvente A e o ânion pelo solvente B.	- 33 -
Figura 3.1: Visão geral do sistema reacional utilizado para as reações de transesterificação.	- 37 -
Figura 3.2: Esquema de reativação da resina Amberlyst 15.	- 43 -
Figura 4.1: Rendimento em ésteres metílicos de soja obtidos com o uso dos catalisadores KSF e Amberlyst 15 com co-solventes e sem co-solventes...-	45 -
Figura 4.2: Rendimento em ésteres metílicos de pinhão manso obtidos com o uso dos catalisadores KSF e Amberlyst 15 com co-solventes e sem co-solventes.	- 51 -
Figura 4.3: Resultados da transesterificação de óleo de pinhão manso através do reuso para o catalisador Amberlyst 15.	- 52 -
Figura 4.4: Resultados da transesterificação de óleo de pinhão manso através do reuso para o catalisador argila KSF.	- 53 -
Figura 4.5: Solventes utilizados na regeneração da resina Amberlyst 15. ...-	54 -
Figura 4.6: Aspecto visual da resina Amberlyst 15 submetida a reações de troca iônica e transesterificação, nova e tratamento com solvente (da esquerda para direita respectivamente).	- 55 -

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Características das principais oleaginosas utilizadas e com potencial de uso na produção de biodiesel no Brasil.....	- 8 -
Tabela 2: Descrição e propriedades dos ácidos graxos do óleo de soja	- 11 -
Tabela 3: Composição típica de ácidos graxos no óleo de pinhão manso ..	- 13 -
Tabela 4: Comparação da transesterificação com catalisadores homogêneos e heterogêneos.	- 16 -
Tabela 5: Teor de ésteres metílicos (%) no biodiesel por transesterificação heterogênea do óleo de pinhão manso catalisado por diversos materiais (Zanette <i>et al.</i> , 2010).	- 17 -
Tabela 6: Classificação dos solventes segundo a diferença entre os parâmetros de solubilidade em $(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ em relação a um polímero (Coutinho e Rezende, 2001).	- 21 -
Tabela 7: Parâmetros de solubilidade dos solventes utilizados neste estudo e do monômero e polímero da resina Amberlyst 15 em $(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ (Canevarolo Jr., 2004).	- 22 -
Tabela 8: Características físico-químicas de algumas argilas montmorillonitas comerciais (Woods, 1977).....	- 25 -
Tabela 9: Análise química de algumas argilas montmorillonitas comerciais (Woods, 1977).....	- 25 -
Tabela 10: Constantes físicas e parâmetro empírico de polaridade (E_T) normalizada para os solventes utilizados nas reações e para a água (Reichardt, 2003).	- 29 -
Tabela 11: Relação de solventes e número de miscibilidade de Godfrey (1972)-	31 -
Tabela 12: Solventes retirados da série mixotrópica de Hecker, com valores próximos de 1 para maior miscibilidade em água (Mulliken e Person, 1969)-	32 -
Tabela 13: Resultado da caracterização dos catalisadores através de isotermas (Zanette <i>et al.</i> , 2010).....	- 35 -
Tabela 14: Variáveis envolvidas nas reações de transesterificação de óleo de soja.....	- 39 -
Tabela 15: Condições do tratamento de reativação da argila KSF.....	- 44 -
Tabela 16: Parâmetros otimizados para reações de transesterificação em óleo de soja testados para óleo de pinhão manso.	- 50 -

Tabela 17: Gravimetria realizadas durante as diferentes etapas do processo de reciclo da argila KSF (em g) e volume de reator nas reações..... - 56 -

Tabela 18: Gravimetria realizadas durante as diferentes etapas do processo de reciclo da resina Amberlyst 15 (em g), perdas pelo tratamento com solventes e inchaço - 56 -

LISTA DE ABREVIATURAS

FFA – Free Fatty Acids (sigla em inglês para ácidos graxos livres)

DCCR – Delineamento Composto Central Rotacional

δ – Parâmetro de solubilidade

HBD – hydrogen-bond donor (sigla em inglês para solvente doador de pontes de hidrogênio)

TAG – Triglicerídeos

DME – 1,2 dimetóxietano

DMSO – Dimetil sulfóxido

THF - Tetrahidrofurano

E_T – Parâmetro empírico de polariade

E_T^N – Parâmetro empírico de polaridade normalizada

EPD – Electron-Pair Donor (sigla em inglês para solvente doador de par de elétrons)

EPA – Electron-Pair Acceptor (sigla em inglês para solvente receptor de par de elétrons)

1. INTRODUÇÃO

Após a crise do petróleo iniciada no final de 1973, todos os países importadores de petróleo foram prejudicados, principalmente aqueles em desenvolvimento como o Brasil. Essa crise causou uma necessidade de se obter novas fontes alternativas de energia.

De acordo com a Organização das Nações Unidas para a Alimentação e Agricultura (FAO, 2005), os combustíveis fósseis são a mais importante fonte de energia de todo o mundo, com o petróleo respondendo por mais de 35% do consumo de energia total. O aumento de preços do petróleo e os efeitos adversos do uso de recursos não renováveis ajudam a explicar o interesse em fontes renováveis de energia.

Bionergia é o termo utilizado para designar fontes renováveis de energia derivadas diretamente ou indiretamente de um processo fotossintético, incluindo resíduos orgânicos, que podem ser utilizados para produzir combustíveis (Cast, 2004). Combustíveis produzidos de fontes de bionergia são chamados biocombustíveis. Trata-se de combustíveis originados de fontes biológicas, como madeira, carvão, biogás, biohidrogênio, bioálcool, biomassa microbiana, resíduos e co-produtos da agricultura entre outros (FAO, 2000).

Dentre as fontes renováveis consideradas adequadas e disponíveis para a consolidação de programas de energia renovável, os óleos vegetais e gorduras animais aparecem como uma excelente alternativa para substituição do óleo diesel, quando sofrem um processo de transformação em ésteres de ácidos graxos, que resultam na composição do biodiesel (Ferrari *et al.*, 2005).

O biodiesel apresenta características físico-químicas semelhantes as do óleo diesel, podendo ser utilizado em motores do ciclo diesel praticamente sem nenhuma modificação (Altin *et al.*, 2001), diferindo assim, de outros combustíveis limpos como o gás natural ou biogás, que requerem adaptações dos motores. É um combustível de perfil menos poluente que seu similar derivado do petróleo, biodegradável, derivado de fontes renováveis e com crescente disponibilidade (McCornick *et al.*, 2001). O biodiesel é tipicamente

produzido através da reação de um óleo vegetal ou gordura animal com metanol ou etanol, na presença ou ausência de um catalisador, para produção de ésteres metílicos ou etílicos (biodiesel) e glicerina (Demirbas, 2002). No entanto, a necessidade de remoção do catalisador e o gasto excessivo de energia são os maiores inconvenientes deste processo (Iso *et al.*, 2001). Assim sendo, a substituição de catalisadores homogêneos por catalisadores heterogêneos pode diminuir estes problemas, podendo reduzir consideravelmente os custos da produção de biodiesel, tornando-o competitivo em relação ao diesel fóssil, já que simplificaria o tratamento dos produtos da reação (separação e purificação). Em contraste, sabe-se que os processos de transesterificação via catálise heterogênea necessitam de condições reacionais mais severas, como altas temperaturas, para que a reação seja realizada em um tempo que seja competitivo com o processo homogêneo (Vicente *et al.*, 2004).

1.1 MOTIVAÇÃO E RELEVÂNCIA

No sentido de minimizar os problemas associados ao processo homogêneo, sistemas catalíticos heterogêneos têm sido propostos para a alcoólise de triacilgliceróis. Estes catalisadores simplificam as etapas de separação e purificação dos co-produtos da reação, os quais podem ser facilmente separados no final da reação, além de ser possível a reutilização dos mesmos. Denota-se ainda, que o uso de catalisadores heterogêneos não leva à produção de sabões via neutralização dos ácidos graxos livres ou saponificação de triacilgliceróis (Kim *et al.*, 2004).

Atualmente, as pesquisas em biodiesel estão focadas na exploração de novos e sustentáveis catalisadores sólidos ácidos para as reações de transesterificação. Além do mais, acredita-se que estes catalisadores têm um forte potencial para substituir os catalisadores líquidos ácidos (Jacobson *et al.*, 2008). As vantagens de utilizar catalisadores sólidos ácidos podem ser assim listadas:

- São insensíveis ao teor de ácidos graxos livres (FFA) presentes na matéria-prima a ser processada;
- Esterificação e transesterificação ocorrem simultaneamente (Kulkarni e Dalai, 2006);
- Elimina-se a fase de lavagem do biodiesel (Jitputti *et al.*, 2006);
- Fácil separação do catalisador do meio reacional, resultando em menores níveis de contaminação dos produtos;
- Fácil regeneração e reciclo do catalisador;
- Reduz problemas de corrosão (Suarez *et al.*, 2007).

De fato, o desenvolvimento de sistemas de catalisadores heterogêneos torna-se um importante fator a ser incorporado em um reator de fluxo contínuo (Loterio *et al.*, 2005). Como o processo contínuo pode minimizar a separação de produtos e custos de purificação, torna-se economicamente viável e apto para competir com combustíveis dieiseis comerciais de petróleo (Almeida *et al.*, 2008).

O catalisador sólido ácido ideal para a reação de transesterificação deve ter características como um sistema interconectado de poros largos, uma moderada ou alta concentração de fortes sítios ácidos, e uma superfície hidrofóbica (Kulkarni e Dalai, 2006). Porém, pesquisas no uso direto de catalisadores sólidos ácidos para a produção de biodiesel não têm sido amplamente exploradas devido a suas limitações de taxas lentas de reação e possíveis reações secundárias (Lam *et al.*, 2010)

A reação de transesterificação é um processo relativamente demorado, que requer de 30 min até algumas horas para que a reação se complete, dependendo do tipo de catalisador utilizado. Isto acontece devido aos reagentes utilizados na transesterificação, triacilglicerídeos (TAG) e álcool, não serem miscíveis em toda a faixa de composição, ocorrendo então uma limitação na transferência de massa, especialmente no tempo inicial de reação. Visando acelerar a taxa da reação de transesterificação, pesquisadores têm recentemente introduzido co-solventes, como por exemplo, tetrahidrofurano

(THF), hexano e 1,2 dimetóxietano (DME), na mistura reacional com o propósito de aumentar a solubilidade, reduzir a viscosidade e consequentemente incrementar a taxa de transferência de massa entre as fases metanol e óleo (Guan *et al.*, 2009).

Os resultados encontrados na literatura em relação a utilização de co-solventes tem sido contraditórios. Com relação ao co-solvente THF, alguns estudos (Chai *et al.*, 2007; Yang e Xie, 2007; Peña *et al.*, 2009) apontam para um incremento no rendimento em biodiesel das reações de transesterificação, enquanto outros (Sabudak e Yildiz, 2010; Guan *et al.*, 2009) demonstram uma queda de rendimento em ésteres metílicos. Sabudak e Yildiz (2010) alegam que o reator com agitador mecânico e com bomba de circulação é suficiente para homogeneizar suficientemente a mistura, mesmo sem o uso de co-solvente.

Lam *et al.* (2010) reportam que o uso de co-solvente bem como outras tecnologias (reator de fluxo oscilatório, irradiação por microondas e por ultrassom), não somente facilitam a transesterificação em termos de aumento da intensidade de mistura, calor e transferência de massa, mas também provaram ser métodos mais eficientes quando comparados com o processo de aquecimento convencional.

Trabalhos como o de Liu *et al.* (2007) e Ngaosuwana *et al.* (2010) apontam ainda para uma possível modificação das características da superfície de catalisadores heterogêneos pela presença de co-solventes no meio reacional, que demonstrou que tanto pode ser benéfica, aumentando o número de sítios ácidos, como prejudicial, pela competição pelos mesmos sítios ou facilitando a desativação do catalisador pela formação de um sistema reacional de duas fases (reagentes e catalisador sólido).

Verifica-se pelo exposto acima a grande possibilidade de investigação oriunda dos trabalhos já publicados, em relação ao uso de catalisadores heterogêneos, como também a presença de co-solvente no meio reacional, visando desde o abrandamento das condições reacionais severas, até um

aumento da taxa de reação, que pode ocasionar decréscimo do tempo de reação e incremento do rendimento em biodiesel.

1.2 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral do presente trabalho é avaliar a conversão de óleos vegetais em ésteres metílicos através da reação de transesterificação com catalisadores heterogêneos em presença de diferentes co-solventes.

1.2.1 Objetivos específicos

Os objetivos específicos a serem desenvolvidos em decorrência do atendimento ao objetivo geral são:

- I. Selecionar as melhores condições de transesterificação obtidos para o óleo de soja com os catalisadores KSF e Amberlyst 15 e repetir os testes para o óleo de pinhão manso;
- II. Realizar tratamentos de regeneração dos catalisadores estudados e submeter a ciclos reacionais;
- III. Dar prosseguimento ao estudo realizado por Zanette *et. al* (2010), utilizando as condições reacionais otimizadas deste, inserindo um novo parâmetro de investigação (co-solventes).

Este trabalho está dividido em cinco capítulos, tendo este primeiro capítulo fornecido uma introdução ao assunto. O Capítulo 2 é destinado à fundamentação teórica, onde são abordados aspectos apresentados na literatura referentes ao tema deste trabalho. No Capítulo 3 são apresentados os materiais e métodos experimentais utilizados, bem como o planejamento experimental empregado nesta investigação. Os resultados obtidos e discussões são apresentados no Capítulo 4 e, por fim, o Capítulo 5 expõe as conclusões obtidas e sugestões para trabalhos futuros.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 BIODIESEL

As especificações do combustível diesel quanto às legislações estão se tornando cada vez mais exigentes, visando à diminuição das emissões e melhoria da qualidade do ar (Douaud, 1995). Com o uso crescente e contínuo do petróleo, houve a intensificação da poluição do ar e o aumento do aquecimento global causado pela emissão de CO₂ (Shay, 1993).

Devido ao aumento do preço do petróleo e aos interesses ambientais envolvidos, diversos países estão procurando alternativas para o diesel de petróleo. Pesquisas sobre o uso de óleos vegetais como combustível diesel, têm sido intensas durante períodos de falta de petróleo, como a I e II Guerras Mundiais e a crise de energia de 1970 (Duffield *et al.*, 1998).

A utilização direta de óleo vegetal como combustível traz uma série de problemas nos motores dos automóveis, uma vez que sua alta viscosidade impede o seu uso direto. Algumas misturas destes com diesel de petróleo têm sido testados, porém para a utilização de óleo vegetal, algum pré-tratamento faz-se necessário.

A obtenção de biodiesel através de reações de transesterificação é a rota mais utilizada para a produção deste biocombustível. As demais formas de obtenção, que são as misturas de óleos vegetais com derivados de petróleo, craqueamento (pirólise) e microemulsão, não serão abordadas neste estudo.

Biodiesel, como uma alternativa de combustível diesel, é elaborado a partir de fontes renováveis como óleos vegetais e gordura animal. É biodegradável e não tóxico, tem baixo perfil de emissão, sendo por isso benéfico ambientalmente (Krawczyk, 1996). Em outra definição, é um combustível não baseado em petróleo, constituído de alquil ésteres, derivados da transesterificação de triglicerídeos, ou pela esterificação de ácidos graxos livres com álcoois de baixo peso molecular (Helwani *et al.*, 2009).

A União Européia é atualmente a líder global em produção e uso de biodiesel, com Alemanha e França respondendo por 88% da produção mundial, seguida pelos Estados Unidos com 8% da produção global (Hazell e Pachauri, 2006).

No Brasil, através do Programa Pró-Óleo, criado em 1975 juntamente com o Pró-Álcool, teve início a era do biodiesel no País. O programa tinha como meta desenvolver um combustível diesel com 30% de biodiesel. Devido a problemas de suporte financeiro e planejamento estratégico de longo prazo, o programa ficou estagnado (Nass *et al.*, 2007).

Já em 2004, foi estabelecido o Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB), que através da lei 11.097/05, introduziu junto à matriz energética brasileira a adição obrigatória de 2% (B2) de biodiesel no diesel de petróleo a partir de 2008, aumentando para 5% (B5) em 2013.

O Plano Energético Brasileiro (BAP) prevê uma série de desafios nas pesquisas para o programa de biodiesel do País, dentre os quais:

- Avaliação de espécies de plantas oleaginosas adicionais, que aumentem a densidade energética e que possuam ampla adaptação de solo e clima;
- Desenvolvimento de técnicas de colheita e sistemas de processamento para aumentar a extração de óleo e o uso de co-produtos e resíduos;

O Brasil possui grandes vantagens agronômicas, por se situar em uma região tropical, com altas taxas de luminosidade e elevadas temperaturas médias anuais. Associada a disponibilidade hídrica e a regularidade de chuvas, torna-se o país com maior potencial para a produção de energia renovável. Porém, o Brasil explora menos de um terço de sua área agricultável, o que constitui a maior fronteira para a expansão agrícola do mundo (Brito, 2008). Aliado a isso, existe uma enorme diversidade de opções renováveis para a produção de biodiesel em solo brasileiro, tendo várias culturas consolidadas e outras sob investigação (Tabela 1). Instituições renomadas, como a NBB (National Biodiesel Board) afirmam que o Brasil poderá suprir 60% da demanda mundial de biodiesel para a substituição do óleo diesel (Torres *et al.*, 2006).

Tabela 1: Características das principais oleaginosas utilizadas e com potencial de uso na produção de biodiesel no Brasil.

Planta	Fonte de óleo	Teor de óleo (%)	Safra (meses ano ⁻¹)	Rendimento (ton óleo ha ⁻¹)
Palma Africana (<i>Elaeis guineensis</i>)	Semente	22,0	12	3,0-6,0
Abacate (<i>Persea americana</i>)	Fruta	7,0-35,0	12	1,3-5,0
Babaçu (<i>Attalea speciosa</i>)	Semente	66,0	12	0,1-0,3
Coco (<i>Cocos nucifera</i>)	Fruta	55,0-60,0	12	1,3-1,9
Colza/Canola (<i>Brassica</i> spp.)	Grão	40,0-48,0	3	0,5-0,9
Algodão (<i>Gossypium hirsutum</i>)	Grão	15,0	3	0,1-0,2
Amendoim (<i>Arachis hypogaea</i>)	Grão	40,0-43,0	3	0,6-0,8
Soja (<i>Glycine max</i>)	Grão	18,0	3	0,2-0,6
Girassol (<i>Helianthus annuus</i>)	Grão	38,0-48,0	3	0,5-1,9

Fonte: MAPA, 2006; Cadernos NAE, 2005.

Além das matrizes vegetais mostradas na Tabela 1, há ainda, sob investigação, uma ampla gama de espécies, como por exemplo, palma de macaúba (*Acrocomia aculeata*), murumuru (*Astrocaryum murumuru*), cupuaçu (*Theobroma grandiflorum*) e pinhão-manso (*Jatropha curcas*), totalizando 22 espécies (MAPA, 2006).

2.2 PRODUÇÃO DE BIODIESEL VIA TRANSESTERIFICAÇÃO

Transesterificação é a reação do óleo vegetal ou gordura animal com álcool para formar éster e glicerol (Figura 2.1). Catalisadores são utilizados para aumentar a taxa e o rendimento da reação. Uma vez que a reação é reversível, excesso de álcool é utilizado para deslocar o equilíbrio da reação em direção aos produtos (Helwani *et al.*, 2009).

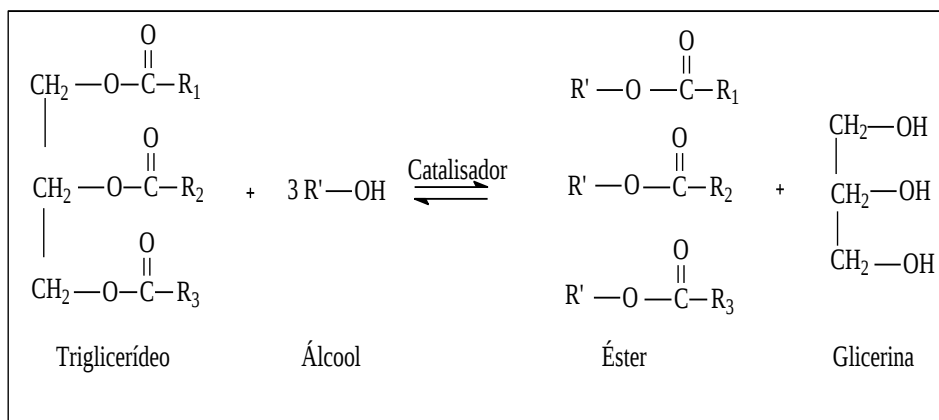


Figura 2.1: Mecanismo de reação de transesterificação.

Álcoois são compostos alifáticos monohidratados primários e secundários tendo 1-8 átomos de carbono. Metanol e etanol são os mais comumente utilizados no processo de transesterificação. Geralmente, o metanol é o preferido sobre o etanol devido ao seu menor custo (na maioria dos Países) e suas vantagens físicas e químicas (polar e menor cadeia de álcool). Este reage imediatamente com os triglicerídeos e dissolve facilmente em NaOH (Knothe *et al.*, 1997). A transesterificação catalítica de óleos vegetais com metanol para produzir biodiesel é um importante processo industrial. Também conhecido como metanólise, o processo utiliza ácidos ou bases, como ácido sulfúrico ou hidróxido de sódio, como catalisadores para facilitar a reação (Helwani *et al.*, 2009).

A transesterificação pode ser catalisada, convencionalmente, por espécies que atuam como base ou ácido de Bronsted e enzimas (Berrios *et al.*, 2007). Recentemente, estudos envolvendo espécies que apresentam sítios ácidos de Lewis foram desenvolvidos, e resultados bastante promissores foram obtidos (Suarez *et al.*, 2007).

Na Figura 2.2, está descrito o mecanismo aceito para reações de transesterificação de triglicerídeos com mono-álcoois em meio ácido. Uma carbonila, por exemplo, de um triglicerídeo, sofre um ataque eletrofílico do H^+ , conforme a reação (I), formando um carbocátion (II). A seguir, este carbocátion sofre um ataque nucleofílico de uma molécula do mono-álcool, formando um intermediário tetraédrico, conforme a reação (III). Então, ocorre a eliminação de, neste caso, um diglicerídeo e um éster graxo do mono-álcool, juntamente com a regeneração da espécie H^+ . Por processos semelhantes são formados os monoglicerídeos e a glicerina (Suarez *et al.*, 2007).

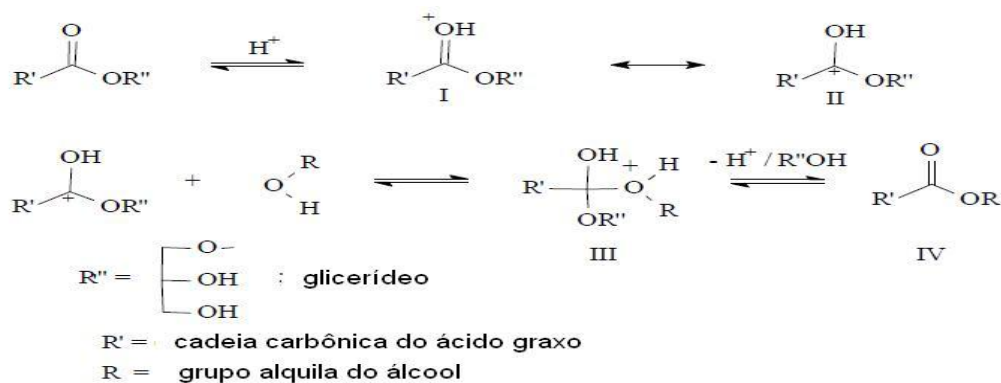


Figura 2.2: Mecanismo de transesterificação de um triglicerídeo em meio ácido (Schuchardt *et al.*, 1998).

2.2.1 Transesterificação a partir de óleo de soja

Óleos e gorduras são primariamente hidrofóbicos, encontrados em plantas e animais. Trata-se de compostos formados por 1 mol de glicerol e 3 moles de ácidos graxos, recebendo o nome de triglicerídeos (Sonntag, 1979).

Os ácidos graxos variam quanto ao comprimento da cadeia carbônica e com relação ao número de duplas ligações. Diferentes tipos de óleos vegetais possuem diferentes tipos de ácidos graxos (Demirbas, 2006).

A soja é a matéria-prima mais viável atualmente para utilização imediata na produção de biodiesel. A estrutura de produção, distribuição e esmagamento dos grãos tornam seu uso vantajoso (Brito, 2008).

Na sua composição de ácidos graxos, a soja tem como principal constituinte o ácido linoléico (Tabela 2).

Tabela 2: Descrição e propriedades dos ácidos graxos do óleo de soja

Ácidos graxos	Número de Insaturações	Número de carbonos	Ponto de Fusão	%
Mirístico	0	14	54,4	0,1
Palmítico	0	16	65,9	10,5
Esteárico	0	18	70,1	3,2
Oléico	1	18	16,3	22,3
Linoléico	2	18	5,0	54,5
Linolênico	3	18	11,0	8,3
Eicosanóico	0	20	75,5	0,2

Fonte: Neto (2002).

Inúmeros estudos envolvendo a transesterificação de óleo de soja já foram desenvolvidos. Entre os mais recentes, alguns devem ser ressaltados. Liu *et al.* (2008) reportaram rendimento acima de 95% em biodiesel de óleo de soja, utilizando CaO como catalisador (8%), razão molar 1:12 (óleo/metanol com 2,03% água) à 65°C em 3h. Utilizando o mesmo catalisador (CaO), porém tendo como suporte uma sílica mesoporosa, Chanatip *et al.* (2010), obtiveram

95,2% de ésteres metílicos de óleo de soja na condição otimizada com 15% de CaO no suporte, utilizando 5% (m/m) deste catalisador, à 60°C por 8h.

Rashtizadeh *et al.* (2010), impregnaram KOH em diversos materiais (aluminossilicatos em camadas: bentonita, kaolinita; materiais microporosos: zeólita Y, clinoptilolita; materiais mesoporosos: MCM-41, Al-MCM-41; óxidos: Al₂O₃, TiO₂, SiO₂; silica gel) obtendo conversões de biodiesel de soja de até 99%.

Yu *et al.* (2010) investigaram a utilização de irradiação ultrassônica com vibração (IUV) no desempenho da Novozym 435 (*Candida antarctica* lipase B imobilizada em uma resina poliacrílica) em reações de transesterificação de óleo de soja. Em 50% de poder de ultrassom, 50 rpm de vibração, conteúdo de água de 0,5%, razão 1:1 de álcool terc-amílico/ volume de óleo, razão molar de 6:1 de metanol/óleo, 6% de Novozym 435, à 40°C, em 4h de reação, foi obtido 96% de ésteres metílicos de ácidos graxos.

2.2.2 Transesterificação a partir de óleo de pinhão manso

O pinhão manso (*Jatropha curcas* L.), oleaginosa ainda não utilizada na cadeia alimentar humana ou animal, é considerado uma matéria-prima potencial para o Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB). A espécie possui algumas características potenciais desejáveis, que a tornam interessante ao programa, tais como: rendimento de grãos e óleo, boa qualidade do óleo para produção de biodiesel, adaptabilidade a diferentes regiões, precocidade e longevidade, alternativa de diversificação, possibilidade de inserção na cadeia produtiva da agricultura familiar, entre outras (www.embrapa.br).

Os principais ácidos graxos que compõem o óleo de pinhão manso são o palmítico, esteárico, oléico, linoléico e linolênico, tendo o ácido oléico como seu maior constituinte (Tabela 3).

Tabela 3: Composição típica de ácidos graxos no óleo de pinhão manso

Componente	% médio
Palmítico C16:0	14,3 – 15,5
Estearico C18:0	5,1 – 5,4
Oléico C18:1	41,1 – 44,2
Linoléico C18:2	34,9 – 38,1
Linolênico C18:3	0 – 0,2

Fonte: Jain e Sharma (2010).

Inúmeros são os trabalhos relatados na literatura utilizando o óleo de pinhão manso para a produção de biodiesel, aplicando os mais variados tipos de catálise (Tapanes *et al.*, 2008; Sarin *et al.*, 2007; Shah *et al.*, 2004).

Além dos estudos já citados, recentemente o desenvolvimento de novas técnicas de transesterificação do óleo de pinhão manso, bem como aprimoramento das já existentes tem sido investigado. Lim *et al.* (2010) através de extração supercrítica de óleo e produção supercrítica de biodiesel em um só processo, obtiveram rendimentos próximos a 100% em ésteres metílicos de óleo de pinhão manso, com 300°C, 240 MPa, razão de 10,0 ml/g metanol/fração sólida e razão de 2,5 ml/g de n-hexano/semente.

Corro *et al.* (2010) realizaram a transesterificação do óleo de pinhão manso em dois passos, utilizando o catalisador SiO₂ ativado com HF na esterificação, com posterior uso de NaOH na transesterificação, obtendo 96% de conversão dos ácidos graxos livres e 99,56% de rendimento em biodiesel.

Em outro estudo (Xin *et al.*, 2010), utilizando a transesterificação do óleo de pinhão manso também via dois processos (pré-tratamento com H₂SO₄ para esterificação dos FFA com posterior transesterificação com KOH),

relataram rendimento de 96,4% em biodiesel. Os autores destacam o tempo de reação total dos 2 processos de 1,5h, devido a transesterificação ter sido realizada sob radiação por ultrassom.

Para uma visão ainda mais abrangente, pode ser consultado Jain e Sharma (2010). Neste trabalho consta uma revisão acerca da produção de biodiesel com óleo de pinhão manso, contemplando vários outros estudos envolvendo todos os aspectos da produção de biodiesel a partir dessa matéria-prima.

2.2.3 Rota não catalítica e catálise enzimática

Além dos catalisadores homogêneos e heterogêneos, existem ainda processos de transesterificação que, conforme a literatura especializada, não são geralmente enquadrados em nenhum dos dois grupos. Trata-se da transesterificação enzimática e não catalítica.

A transesterificação enzimática é usualmente catalisada por lipases, como por exemplo *Candida antartica*, *Candida rugosa*, *Pseudomonas cepacia*, lipase imobilizada (Lipozyme RMIM), *Pseudomonas spp.* ou *Rhizomucor miehei* (Helwani *et al.*, 2009). O rendimento deste processo pode variar dependendo do tipo de enzima utilizada, desde 60%, obtido com lipase imobilizada em um sistema livre de solvente, com razão molar etanol:óleo de 3.0, 50°C e 7% (m/m) de enzima (Bernardes *et al.*, 2007), chegando a 98% utilizando *Pseudomonas cepacia* imobilizada em celita a 50°C, com 4-5% (m/m) de água em 8 h (Shah e Gupta, 2007). Infelizmente, no presente momento, os elevados custos associados ao catalisador enzimático, inviabilizam a aplicação da técnica em nível industrial.

Transesterificação não catalítica ou supercrítica utiliza como solvente metanol, etanol, propanol e butanol, e vem demonstrando ser um processo promissor (Demirbas, 2007). Oferece como vantagens o fato de glicerídeos e ácidos graxos livres reagirem com taxas equivalentes; a fase homogênea

elimina problemas de difusão; tem tolerância a grandes quantidades de água na matéria-prima; não necessita de remoção do catalisador; se altas razões molares metanol:óleo são utilizadas, a total conversão do óleo é obtido em poucos minutos (Kusdiana e Saka, 2004; He *et al.*, 2007; Balat e Balat, 2008).

Como desvantagem, cita-se as pressões extremamente altas utilizadas (25-40MPa), as altas temperaturas, gerando altos custos com aquecimento e resfriamento, as altas razões metanol:óleo (usualmente fixado em 42), envolvendo altos custos de evaporação do metanol não reagido (Gerpen *et al.*, 2004).

2.2.4 Transesterificação Heterogênea

A metodologia comercial de produção de biodiesel utiliza freqüentemente meios alcalinos para a transesterificação do óleo ou gordura, na presença de um álcool, produzindo ésteres metílicos de ácidos graxos e glicerol (Haas *et al.*, 2002). Entretanto, esta metodologia apresenta alguns inconvenientes, como a dificuldade na recuperação do glicerol, o uso de catalisador alcalino que permanece no meio, o tratamento posterior dos efluentes alcalinos, a natureza fortemente energética do processo, a interferência dos ácidos graxos livres e a presença de água na reação (Ban *et al.*, 2002; Shieh *et al.*, 2006).

Diversos catalisadores heterogêneos têm sido testados para a produção de biodiesel via transesterificação. Através da Tabela 4 (Loterio *et al.*, 2005), pode-se visualizar os prós e contras existentes entre os catalisadores heterogêneos e homogêneos.

Tabela 4: Comparação da transesterificação com catalisadores homogêneos e heterogêneos.

<i>Fatores</i>	Catálise homogênea	Catálise Heterogênea
Taxa de reação	Rápida; alta conversão	Conversão moderada
Pós-reação	Catalisador não pode ser recuperado, deve ser neutralizado	Pode ser recuperado
Metodologia de processo	Processo contínuo limitado	Operação contínua de leito fixo possível
Presença de água/ácidos graxos livres	Sensitiva	Não sensitiva
Reuso do catalisador	Não é possível	Possível

Alguns dos catalisadores heterogêneos já estudados envolvem zeolitas, heteropoliácidos, zircônia e sílica, compostos metálicos diversos, resinas, hidrotalcitas, óxidos de terra alcalina e sal de metal alcalino em suporte poroso (Helwani *et al.*, 2009).

Em estudos preliminares (Zanette, 2009) a este trabalho, foram avaliados diversos catalisadores heterogêneos, onde se realizaram reações de transesterificação nas seguintes condições operacionais: razão molar óleo: metanol de 1:9, 5 % (m/m) de catalisador, nas temperaturas de 60 e 120 °C, em 6 horas de reação. As condições reacionais foram definidas através das informações disponíveis na literatura. Foi definido razão molar óleo:metanol de 1:9 a fim de deslocar o equilíbrio em direção aos produtos e garantir que a reação ocorresse. Foram selecionadas duas temperaturas, sabendo-se que para catálise heterogênea são necessárias temperaturas mais elevadas. O tempo de reação foi definido em função de sistemas heterogêneos possuírem cinética mais lenta.

Tabela 5: Teor de ésteres metílicos (%) no biodiesel por transesterificação heterogênea do óleo de pinhão manso catalisado por diversos materiais (Zanette *et al.*, 2010).

Catalisador		60 °C Teor em ésteres	120 °C Teor em ésteres
NaX	Ácida	13,6	6,8
	Básica	-	5,6
NaY	Ácida	13,9	7,8
	Básica	-	6,7
ZSM-5	Ácida	13,3	6,0
	Básica	-	8,8
Beta	Ácida	12,4	7,3
	Básica	-	5,8
Mordenita	Ácida	13,0	8,1
	Básica	-	6,4
Amberlyst 15		17,5	40,7
Amberlyst 15 Dry I		14,4	33,0
Amberlyst 15 Dry II		16,3	37,1
Amberlyst 15 Wet		14,4	14,7
Amberlyst 16		11,9	5,9
KSF		2,8	35,3
K10		1,2	8,7
Poço A		2,9	6,7
Alumina ácida		0,9	9,6
Alumina básica		0,9	5,9
Alumina neutra		1,1	6,7
HDL 30		-	12,2
HDL 30 calcinada		-	9,8
HDL 63		-	8,24
HDL 63 calcinada		-	9,5
HDL 70		-	10,0
HDL 70 calcinada		-	9,7
Pentóxido de nióbio		1,6	7,7

Foram avaliados cinco grupos diferentes de catalisadores: resinas, argilas, aluminas, zeólitas e pentóxido de nióbio, totalizando 28 tipos de materiais. Os melhores resultados obtidos foram para a resina Amberlyst 15 e para a argila KSF (Tabela 5).

Para os dois catalisadores selecionados (Amberlyst 15 e KSF) foram realizados planejamentos fatoriais completos 2^3 do tipo Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR), a fim de melhor elucidar as três variáveis reacionais estudadas: razão molar óleo:metanol, quantidade de catalisador e temperatura. As variáveis reacionais avaliadas, bem como seu intervalo de valores, foram determinadas a partir do screening de catalisadores deste trabalho e de acordo com resultados presentes na literatura (Kansedo *et al.*, 2009; Benjapornkulaphong *et al.*, 2009; Xie e Li 2006).

Para a argila KSF, a condição otimizada foi: $T = 160\text{ }^{\circ}\text{C}$, $R = 1:12\text{ (m/m)}$ e $C = 4.8\%\text{ (m/m)}$, resultando em um rendimento de 67,88% em ésteres metílicos, enquanto que para a resina Amberlyst 15 obteve-se: $T = 160\text{ }^{\circ}\text{C}$, $R = 1:12\text{ (m/m)}$ e $C = 4,8\%\text{ (m/m)}$, obtendo-se 58,77% de rendimento.

Os resultados obtidos estão otimizados para as condições avaliadas no delineamento experimental; entretanto, alguns parâmetros não abrangidos no DCCR foram testados, tais como aumento na temperatura (160 e 200°C) e incremento do tempo reacional (12, 18 e 24h) para a argila KSF, e, diminuição do catalisador (3%) e da temperatura (130°C), e aumento do tempo (12, 18h) para a resina Amberlyst 15, sendo mantidas as demais condições otimizadas.

Apesar das diversas tentativas de incrementar a produção de ésteres, o resultado obtido inicialmente demonstrou ser a melhor possível para os substratos (óleo de pinhão manso, metanol) e catalisadores (KSF e Amberlyst 15) estudados.

A seguir serão apresentadas algumas características de alguns catalisadores heterogêneos, foco de estudo deste trabalho, utilizados em reações de transesterificação.

Resina Amberlyst 15

Atualmente, existem vários tipos de resinas sintetizadas, como por exemplo, as resinas Amberlyst (resinas de poliestireno-ácido sulfônico), desenvolvidas pela Rohm & Haas Co., que aplica uma técnica de polimerização formando uma resina trocadora de íons reticulada com uma estrutura macroporosa. A introdução destas resinas macrorreticuladas ampliou o campo de aplicação de resinas (Jeffery *et al.*, 1992), sendo apropriado também como catalisador heterogêneo.

Resinas de troca iônica podem ser definidas como matrizes poliméricas insolúveis contendo grupos ionizáveis fixos em sua estrutura, através dos quais pode ocorrer a troca iônica. As cargas fixas no esqueleto polimérico podem ser positivas ou negativas, conferindo, assim, à resina a capacidade de trocar ânions ou cátions, respectivamente (Siqueira, 1989). Essas matrizes poliméricas funcionalizadas têm se tornado muito importantes, como suportes, em muitos campos da pesquisa científica, bem como em aplicações industriais (Beauvais e Alexandratos, 1998).

Entre as matrizes poliméricas mais utilizadas, estão as produzidas pela copolimerização em suspensão aquosa de estireno (Sty) e divinilbenzeno (DVB) (Figura 2.3). Entre as modificações químicas mais empregadas nesses materiais, está a funcionalização com grupos ácido sulfônico, dando origem a catalisadores ácidos. Essas resinas de troca iônica, particularmente as macroporosas, desempenham um papel muito importante como catalisadores heterogêneos, em relação aos sistemas catalíticos homogêneos (Struck e Widdecke, 1996; Luca *et al.*, 1998), tanto do ponto de vista da catálise, como do ponto de vista da engenharia das reações para fins comerciais. Além disso, os catalisadores imobilizados em polímeros podem ser reciclados e, freqüentemente, levam a reações com alta seletividade (Malshe e Sujatha, 1997) (Sharma, 1995). A matriz polimérica (resina) permite que as reações sejam conduzidas tanto em meio aquoso como em meio orgânico polar ou apolar (Sharma, 1995). Além da estrutura e densidade de ligações cruzadas da rede polimérica, as propriedades catalíticas são influenciadas pela distribuição

e concentração local dos grupos ácido sulfônico (-SO₃H) na rede macromolecular (Struck e Widdecke, 1996).

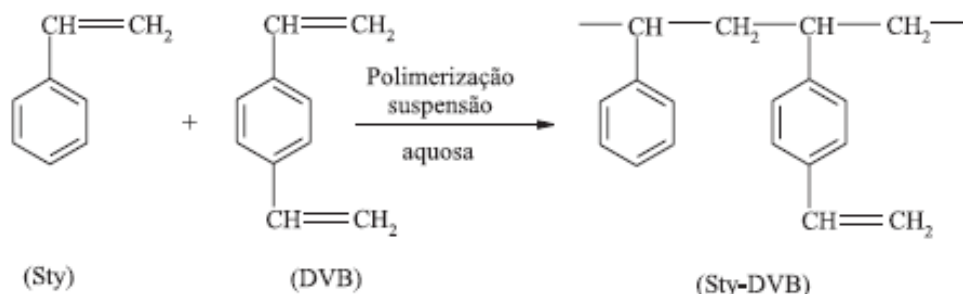


Figura 2.3: Representação esquemática da reação de copolimerização de estireno com divinilbenzeno (Coutinho e Rezende, 2001).

Recentemente, foram realizados vários trabalhos sobre a utilização de resinas trocadoras de íons em processos industriais, como na aplicação como catalisador heterogêneo para a produção de biodiesel. Oliveira (2007) empregou resinas poliméricas comerciais como catalisador heterogêneo para a produção de biodiesel de óleo de soja. López *et al.* (2005) aplicaram diferentes catalisadores heterogêneos e homogêneos para a produção de ésteres metílicos de óleos vegetais e gorduras.

Comportamento de materiais poliméricos (resinas) em solução

Quando um polímero está em fase de formação, a utilização de solventes orgânicos propicia várias mudanças nas estruturas do material polimerizado. Se o sistema diluente dos monômeros é um bom agente de solvatação para o polímero em formação, as cadeias poliméricas ficam mais estendidas e a separação de fases, devido à insolubilidade do polímero reticulado, ocorre mais tarde e poros pequenos são produzidos. Quando o

diluyente não é um bom solvente para as cadeias poliméricas em crescimento, estas ficam mais retraídas e a separação de fases ocorre mais cedo (em grau de conversão mais baixo) e poros maiores são gerados (Coutinho e Rezende, 2001). A classificação dos solventes relacionando seu parâmetro de solubilidade e o parâmetro de solubilidade do polímero está representada na Tabela 6.

Tabela 6: Classificação dos solventes segundo a diferença entre os parâmetros de solubilidade em $(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ em relação a um polímero (Coutinho e Rezende, 2001).

Bom solvente	$0 < \delta_p - \delta_s < 0,5$
Solvente intermediário	$0,5 < \delta_p - \delta_s < 1,5$
Mau solvente	$1,5 < \delta_p - \delta_s $

δ_p = parâmetro de solubilidade do polímero
 δ_s = parâmetro de solubilidade do solvente

O parâmetro de solubilidade δ é formado pelo somatório das várias forças presentes na molécula, tendo, portanto contribuições relativas às forças de dispersão (δ_d), às forças de pontes de hidrogênio (δ_h) e das interações dipolo-dipolo (δ_p). A Tabela 7 traz esses parâmetros para os solventes utilizados neste estudo, como também do monômero e polímero componente da resina avaliada.

Tabela 7: Parâmetros de solubilidade dos solventes utilizados neste estudo e do monômero e polímero da resina Amberlyst 15 em $(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ (Canevarolo Jr., 2004).

	δ	δ_d	δ_p	δ_h
n-Hexano	7,24	7,24	0	0
THF	9,52	8,22	2,8	3,9
Acetona	9,77	7,58	5,1	3,4
Metanol	14,28	7,42	6,0	10,9
Estireno	9,30	9,07	0,5	2,0
Poliestireno	9,8	8,6	3,0	2,0

O mesmo efeito que os solventes provocam no polímero em formação é observado quando ocorre o inchamento da estrutura polimérica, quando as características do solvente vão determinar maior ou menor inserção do mesmo na matriz do material. Sendo assim, o parâmetro de solubilidade dos solventes é considerado como sendo o valor do parâmetro de solubilidade correspondente ao máximo inchamento.

Argila KSF

O termo argila geralmente se refere a aluminossilicatos que possuem tamanho de partícula na faixa de 10^{-6} m, sendo estes capazes de exibir capacidade de troca catiônica (Thomas e Theocharis, 1989).

Sobre as diferentes variedades de argilas da família filossilicatos, a respeito da sua orientação estrutural, tem sido particularmente utilizada como catalisadores e são chamadas “argilas minerais”. Assim sendo, a camada básica de formação da maioria das argilas minerais são constituídas pela

lamela tetraédrica (T) de SiO_4 polimerizado e pela lamela octaédrica (O) de alumínio. Como o SiO_4 tetraédrico, a alumina octaédrica pode também polimerizar em duas dimensões pelo compartilhamento de quatro átomos de oxigênio, os quais deixam dois oxigênios não compartilhados que fornecem a carga negativa de dois. A carga negativa é contrabalanceada no seu estado natural pelos cátions hidratados, usualmente Na^+ , Mg^{+2} , etc. que estão situados no espaço interlamelar. Esses cátions são geralmente permutáveis e sua quantidade indica a capacidade de troca catiônica da argila (Chitnis e Sharma, 1996).

Filossilicatos podem ser classificados em oito grupos maiores, baseando-se principalmente em três fatores, como por exemplo tipo de camadas (1:1 ou 2:1), carga da camada por célula unitária e tipos de intercamadas. Esses grupos são as caolínitas, pirofilitas, smectitas, vermiculitas, mica, mica quebradiça, clorita e paligorsquita-sepiolita. Esses grupos podem ainda ser divididos em subgrupos e posteriormente em espécies (Mott, 1988). Montmorillonita é uma espécie membro das esmectitas dioctaédricas, onde a substituição do alumínio na camada octaédrica pelo magnésio produz uma deficiência de carga em torno de 0.6 e 1.2. Essa deficiência é balanceada pela presença de cátions permutáveis intercamadas (Figura 2.4). Numa cela unitária composta por 20 átomos de oxigênio e 4 hidroxilas, existem oito sítios tetraédricos e seis octaédricos. Quando todos esses sítios são ocupados por cátions, o filossilicato é chamado trioctaédrico. Quando somente dois terços são ocupados por cátions, trata-se de um filossilicato dioctaédrico (Chitnis e Sharma, 1996).

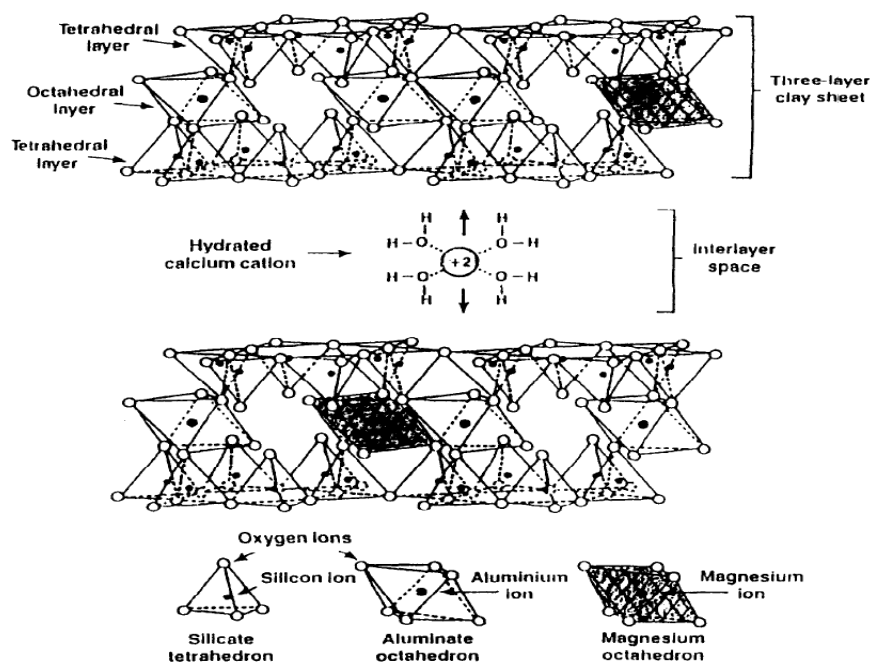


Figura 2.4: Estrutura da montmorillonita.

Montmorillonita natural tem uma atividade catalítica limitada, a qual pode ser aumentada por tratamento ácido. As condições desse tratamento requeridas para máxima atividade catalítica dependem da reação a ser catalisada, o tamanho e forma das moléculas dos reagentes e suas propriedades físicas, como por exemplo, polaridade, basicidade, etc. (Rhodes e Brown, 1994). O tratamento ácido é realizado submetendo a argila a ácidos minerais concentrados, tais como ácido sulfúrico, fosfórico e hidrolórico. A natureza e tipo de argila, concentração do ácido, temperatura e tempo de tratamento são parâmetros importantes.

O tratamento ácido da argila resulta em mudanças na área superficial, porosidade e tipo e concentração dos íons nos sítios de troca (Tabela 8 e 9). Durante a ativação ácida, íons de Al⁺³ e Mg⁺² são removidos dos sítios octaédricos nas camadas da argila pelo ação do ácido. Esses cátions são realocados nos espaços intercamadas, onde atuam como centros ácidos.

Sendo assim, a ativação ácida promove a atividade catalítica pelo aumento do número de sítios ácidos de Brönsted e Lewis (Chitnis e Sharma, 1996).

Tabela 8: Características físico-químicas de algumas argilas montmorillonitas comerciais (Woods, 1977)

Nome comercial	KSF	K-10/SF	KSF/0	K-10
pH	2,1	2,4	2,4	3,6
Superfície (m ² /g)	18	108	189	268
Densidade de massa (g/l)	809	380	351	373
Gravidade específica	2,4-2,5	2,4-2,5	2,4-2,5	2,4-2,5

Tabela 9: Análise química de algumas argilas montmorillonitas comerciais (Woods, 1977)

Análise aproximada (%)	KSF	K-10/SF	KSF/0	K-10
SiO ₂	53,2	58	69,8	64,7
Al ₂ O ₃	18,8	16	14,2	19,3
Fe ₂ O ₃	5,1	5	3,2	5,1
CaO	2,9	1	0,8	0,9
MgO	2,8	3	0,9	2,8
Perda na ignição	8,1	6	6,1	7,2
H ₂ SO ₄	6	5	5	--

Pesquisas têm sido realizadas com a aplicação de argilas no processo de produção de biodiesel. Rezende (2006) estudou o uso de argilas naturais brasileiras como catalisador heterogêneo para promover a reação de esterificação de ácidos graxos bem como a transesterificação de óleos vegetais, obtendo conversões próximas a 100 %. Kansedo (2008) avaliou a aplicação da argila montmorillonita KSF na produção de ésteres metílicos do óleo de palma via catálise heterogênea, obtendo rendimentos em torno de 80 %.

2.3 REUTILIZAÇÃO DE CATALISADORES

Sabu *et al.* (1993) relataram que na alquilação do benzeno com cloreto de benzila para produzir difenilmetano, foi realizada a regeneração do catalisador argila natural caolínita pela lavagem com benzeno e secagem à 80°C e tratamento térmico à 400°C por 4 h. Não foi observado efeito na força ácida das amostras de catalisador por cinco ciclos de regenerações sucessivos, e grande atividade e seletividade foi obtida.

Chitnis e Sharma (1996) relataram as razões para a desativação da argila ativada utilizada na alquilação das aminas aromáticas com oleofinas. Devido à forte adsorção dos compostos de aminas, a argila ativada foi rapidamente desativada, impedindo seu reuso sem tratamento regenerativo.

Chakrabarti e Sharma (1992) demonstraram que em reações de esterificação anidras de ácido mirístico com propileno, utilizando n-heptano como solvente, o reuso do catalisador argila Engelhard F-24 acidificada por três vezes não acarretou nenhuma perda na atividade.

Zanette *et al.* (2010) demonstrou que para reações de transesterificação de triglicerídeos, no reciclo do catalisador argila KSF houve perda de 12% no primeiro reuso, chegando a quase 30% no segundo. A argila foi lavada com hexano para retirar resíduos de óleo de suas partículas, e seca a temperatura ambiente, sendo então reutilizada. Quando o catalisador utilizado foi a resina Amberlyst 15, na mesma reação, ocorreu redução gradual

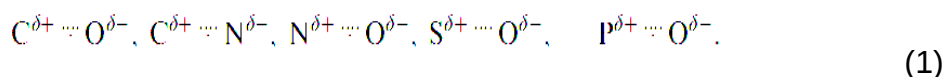
do rendimento em ésteres nas bateladas consecutivas, registrando perda de 30% no 5º reuso. O catalisador, porém, não sofreu nenhum tipo de tratamento de reciclo.

Liu *et al.* (2008) relataram o reuso de vários catalisadores sólidos alcalinos em reações de transesterificação. $K_2CO_3/\gamma-Al_2O_3$ e $KF/\gamma-Al_2O_3$ apresentaram perdas consideráveis no reuso, com declínio no rendimento de 81,1% para 30,6% e 79,9% para 17,8% respectivamente no quarto reuso. Para o catalisador CaO, não houve queda de atividade, registrando mínima perda em rendimento de biodiesel em 20 ciclos. Não foi realizada a regeneração dos catalisadores neste trabalho, apenas ativação do CaO na 1ª reação com metanol com baixo conteúdo de água.

2.4 CARACTERÍSTICAS DOS SOLVENTES ORGÂNICOS QUANTO À POLARIDADE

As seguintes constantes físicas podem ser utilizadas para caracterizar as propriedades de um solvente: ponto de fusão e ebulição, pressão de vapor, calor de vaporização, índice de refração, densidade, tensão superficial, viscosidade, momento dipolo, permissividade relativa, polarizabilidade, condutividade específica, etc. Dois destes parâmetros, permissividade relativa e momento dipolos são frequentemente utilizados na caracterização quantitativa da polaridade de um solvente (Reichardt, 2003).

Solventes em que as moléculas possuem dipolo permanente são designados dipolares, em oposição àqueles que não o possuem, chamados apolar ou não polares. Infelizmente, na literatura o termo polar e apolar ou não polar é utilizado indiscriminadamente para caracterizar um solvente pela sua permissividade relativa e seu momento dipolo, mesmo que estes dois últimos não estejam diretamente relacionados. O momento dipolo permanente (μ) dos solventes orgânicos variam desde 0 até $18,5 \times 10^{-30}$ Cm (Coulomb-metro). Valores do momento dipolo aumentam rapidamente dos hidrocarbonetos para solventes contendo grupos dipolares tais como (Reichardt, 2003):



A orientação das moléculas do solvente dipolar ao redor das moléculas de soluto, na falta de interações específicas solvente-soluto, é largamente determinada pelo momento dipolo.

A permissividade relativa (ϵ_r) determina uma regra particular na caracterização dos solventes. Sua importância sobre outros critérios é devido a simplicidade dos modelos eletrostáticos de solvatação, tendo estes se tornado uma medida usual da polaridade do solvente. Ela representa a habilidade do solvente para separar cargas e orientar seus dipolos. A permissividade relativa dos solventes orgânicos varia de dois (hidrocarbonetos) até 180 (amidas secundárias). Solventes com grande permissividade relativa pode atuar como solvente para dissociações e pode também ser chamado de solvente polar, em contraste com os solventes apolares com baixa permissividade relativa (Reichardt, 2003).

O índice de refração (n_D) de um solvente é a razão da velocidade da luz de um comprimento de onda específico (usualmente sódio linha D; $\lambda=589$ nm) no vácuo, c_0 , com sua velocidade no líquido, c , de acordo com $n_D=c_0/c$

Existe uma tendência geral do índice de refração aumentar com a massa molar e com o aumento da polaridade de um solvente (Luck, 1980; Soukop, 1983).

Solventes com alto índice de refração e, portanto alta polaridade são particularmente apropriados para dispersão das interações soluto/solvente.

Dimroth e Reichardt (1963) propuseram um parâmetro de polaridade de solventes, E_T , baseado na energia de transição para os maiores comprimentos de onda na banda de absorção solvatocrômica do corante betaína piridina N-fenolato. Devido ao excepcionalmente grande deslocamento da banda de absorção solvatocrômica, os valores de E_T fornecem uma excelente e muito sensível caracterização da polaridade dos solventes, sendo que altos E_T correspondem a altas polaridades dos solventes. Valores de E_T e demais

constantes físicas dos solventes orgânicos utilizados neste estudo, juntamente com a água, estão citados na Tabela 10.

Tabela 10: Constantes físicas e parâmetro empírico de polaridade (E_T) normalizada para os solventes utilizados nas reações e para a água (Reichardt, 2003).

Solvente	$T_f/^\circ\text{C}$	$T_{eb}/^\circ\text{C}$	ϵ_r	$\mu \cdot 10^{30}/\text{Cm}$	n_D	E_T^N
Água	0	100	78,36	6.2	1,3330	1,000
Metanol	-97,7	64,5	32,66	9.6	1,3284	0,762
Acetona	-94,7	56,1	20,56	9.0	1,3587	0,355
THF	-108,4	66,0	7,58	5.8	1,4072	0,207
n-Hexano	-95,4	68,7	1,88	0.0	1,3749	0,009

Como mencionado anteriormente, a permissividade relativa como também o momento dipolo são frequentemente utilizados como caracterização quantitativa da polaridade dos solventes. De qualquer forma, a caracterização do solvente em termos de sua polaridade é um problema não solucionado, desde que o termo polaridade não está precisamente definido. Pode ser interpretado como: a) o permanente momento dipolo de um composto, b) sua permissibilidade relativa ou c) a soma de todas as propriedades moleculares responsáveis por todas as forças de interação entre as moléculas de solvente e soluto (Direcional, indutiva, dispersão, pontes de hidrogênio, forças de interação EPD/EPA) (London, 1931) .

Parker (1962) dividiu os solventes em dois grupos de acordo com sua interação específica com ânions e cátions, denominados solventes dipolares apróticos e solventes próticos. A distinção diz respeito principalmente à dipolaridade das moléculas do solvente e sua habilidade em formar pontes de hidrogênio. Solvente dipolar aprótico não tem habilidade para atuar como

doador de pontes de hidrogênio. Solvente prótico contém átomos de hidrogênio ligados a elementos eletronegativos (F—H , —O—H , —N—H , etc.), sendo então doadores de pontes de hidrogênio (solvente HBD). Essas características dos solventes de serem próticos ou apróticos estão relacionadas com E_T^N , onde $0,5 < E_T^N < 1,0$ para solventes próticos e $0 < E_T^N < 0,5$ para solventes apróticos.

2.4.1 Misturas de solventes orgânicos

Muitos compostos macromoleculares dissolvem melhor em misturas que em solventes puros. Um exemplo, poli (cloreto de vinila) é insolúvel em acetona como também em bissulfureto de carbono, mas solúvel em uma mistura de ambos. Situação oposta também é conhecida. Malononitrila e N,N-dimetilformamida dissolvem poliácrlonitrila, mas uma mistura dos dois não. Sabões não dissolvem tanto em etileno glicol como em hidrocarbonetos em temperatura ambiente, mas são ligeiramente solúveis em uma mistura de ambos. Neste caso, etileno glicol solvata a parte iônica e o hidrocarboneto a parte apolar da cadeia do ácido graxo (Mcbain e Hutchison, 1955)

Uma maneira alternativa de prever a miscibilidade mútua dos solventes foi dada por Godfrey (1972). Como medida da lipofilicidade, os chamados números de miscibilidade (*M number*, com valores entre 1 e 31) foram desenvolvidos. Esses números seriais de 31 classes de solventes orgânicos são ordenados empiricamente pelo simples teste de miscibilidade em tubo e medidas da temperatura de solução crítica. De acordo com o estudo (Tabela 11), os maiores valores são para derivados diretos do petróleo, tais como petrolato e querosene.

Tabela 11: Relação de solventes e número de miscibilidade de Godfrey (1972)

Solvente Hidrocarboneto	Número de Miscibilidade
Ciclohexano	26
Heptano	29
Petrolato	31
Querosene	30
Óleo de côco	29
1- Octeno	28
Tetracloroetileno	25

Os solventes utilizados frequentemente em partições são divididos em cinco classes de acordo com as interações intermoleculares entre as moléculas de solvente. A diferença predominante é no número e força das ligações de hidrogênio intermoleculares. Típicos representantes dessas cinco classes de solventes são a água, metanol, piridina, triclorometano e n-heptano. Cada classe de solventes pode ser ordenada de acordo com o aumento de solubilidade em água ou decréscimo da solubilidade em n-heptano. Sendo assim, uma série “mixotrópica” de solventes foi estabelecida (Mulliken e Person, 1969). Esta série fornece informações importantes a respeito da miscibilidade dos solventes e seu uso em métodos de partições (papel, coluna e cromatografia de fina camada). Quanto maior a distância entre dois solventes na tabela, menos miscíveis eles são (Tabela 12).

Tabela 12: Solventes retirados da série mixotrópica de Hecker, com valores próximos de 1 para maior miscibilidade em água (Mulliken e Person, 1969)

Solvente	Valor	Solvente	Valor
Água	1	THF	15
Metanol	7	n-Hexano	66
Acetona	11	Éter de Petróleo	69

Das investigações de solvatação de íons e moléculas dipolares em misturas de solventes binários, tem sido encontrado que a razão de um componente em um solvente que em outro solvente pode-ser diferente que no volume de solução. Como esperado, o soluto é circundado pelo componente da mistura com o qual tenha conseguido a energia de solvatação de Gibbs mais negativa (DG_{solv}). A observação que determinadas camadas de solvente possuem uma composição à nível microscópico diferente daquela macroscópica é denominada solvatação preferencial ou seletiva (Figura 2.5). Estes termos são geralmente utilizados para descrever a não homogênea distribuição molecular microscópica do soluto em um sistema de misturas multicomponentes. Eles incluem ambos (i) não específica associação soluto/solvente causado pelo enriquecimento dielétrico nas camadas do solvente pelos íons ou moléculas dipolares do soluto, e (ii) específica associação soluto/solvente como as ligações de hidrogênio ou interações EPD/EPA (Reichardt, 2003).

Em reações não catalíticas, um aprimoramento para diminuir o tempo de reação inicial devido à extrema baixa solubilidade do álcool na fase TAG, é o uso de um co-solvente. Em um estudo, a utilização de tetrahidrofurano como co-solvente, resultou em uma reação rápida, na ordem de 5-10 minutos. O THF foi escolhido em parte devido ao seu ponto de ebulição muito próximo ao do metanol (Saka e Kusdiana, 2001).

Lam e Lee (2010) investigaram o uso de biodiesel como co-solvente na transesterificação com catalisadores heterogêneos ácidos ($\text{SO}_4^{2-}/\text{SnO}_2\text{—SiO}_2$). Foi obtido um rendimento de 88.2% em ésteres metílicos, quase 30% maior do que não utilizando co-solvente, e, em um tempo reacional curto de 1,5h. Os autores também observaram que os melhores resultados ocorreram quando o catalisador ficou imerso em co-solvente por 2h, para uma razão volumétrica co-solvente/ óleo de 0,5.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 ESPECIFICAÇÕES DOS MATERIAIS

Para as reações de produção do biodiesel foram utilizados óleo de soja comercial, sem tratamento prévio, obtido no comércio local (marca Soya); óleo de pinhão manso, extraído por prensagem, sem nenhum tratamento prévio (0,33% umidade, 12,3% de acidez em mg KOH/g), fornecido pela Biotins Energia, Tocantins.

Como álcool de reação foi utilizado metanol P.A., 99,8%, marca Vetec.

Os catalisadores utilizados possuem as seguintes especificações:

- Argila Montmorillonita KSF, em pó, trocadora catiônica, forma sulfonada ácida, marca Sigma-Aldrich;
- Resina Amberlyst 15, em forma de esferas com diâmetro ~ 1 mm, umidade $\leq 1,5\%$, 20-50 mesh, trocadora catiônica, forma hidrogenada ácida, marca Sigma-Aldrich.

As especificações de tamanho de poros e área interna e externa dos catalisadores estudados estão demonstradas na Tabela 13.

Tabela 13: Resultado da caracterização dos catalisadores através de isotermas (Zanette *et al.*, 2010).

Grupo	Material	A_{BET} (m^2/g)	A_{MICR} (m^2/g)	$A_{EXT} =$ $A_{BET} -$ A_{MICR} (m^2/g)	V_T (cm^3/g)	V_{BJH} (cm^3/g)	V_{MICRO} (cm^3/g)	Tamanho poro ($\text{\AA}$)
Argila	KSF	224,5	0	224,5	0,2985	0,2754	0	26,6
Resina Amberlyst	15	44,0	0	44,0	0,1182	0,1148	0	53,7

Foram testados como co-solventes de reação os seguintes reagentes:

- Acetona P.A., 99,58%, marca Proton Química;
- Éter de Petróleo P.A., marca Quimex;
- n-Hexano P.A., 95%, marca Vetec;
- Tetrahidrofurano (THF) P.A., marca Nuclear.

Nos tratamentos de limpeza e recuperação dos catalisadores foram utilizados os seguintes solventes e soluções:

- Tolueno P.A., 99,5%, marca Merck;
- Álcool Isopropílico, 99,5%, marca Quimex;
- Metanol, P.A., 99,8%, marca Vetec.
- Metiletilcetona P.A., 99%, marca Vetec;
- Água destilada;
- Solução aquosa NaOH 5%;
- Solução aquosa HCl 5%.

Na análise do teor de ésteres por cromatografia gasosa foi utilizado o padrão heptadecanoato de metila, 99%, marca Sigma-Aldrich e o solvente n-Heptano, 99,5%, marca Vetec.

3.2 DESCRIÇÃO DO APARATO E PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.2.1 Reação de transesterificação

Óleo de soja

Para as reações de transesterificação foi utilizado reator tipo autoclave de aço inoxidável, marca Parr 4843, com capacidade de 100 mL, com sistema de agitação e retirada de alíquotas, dotado de módulo com visor para ajustes de temperatura, pressão e velocidade de agitação, com banho ultratermostato

(marca Nova Ética) ajustado em 4,5°C acoplado (Figura 3.1). Procurou-se seguir o mesmo sistema reacional utilizado do estudo de Zanette *et al.* (2010), precursor deste trabalho.



Figura 3.1: Visão geral do sistema reacional utilizado para as reações de transesterificação.

Como já descrito na parte de revisão bibliográfica (ver item 2.2.4) através de estudos anteriores realizados por Zanette *et. al* (2010), chegou-se a um resultado otimizado para rendimento em ésteres metílicos para óleo de pinhão manso, sendo tais condições testadas inicialmente nas reações de transesterificação com óleo de soja. O óleo de soja foi escolhido por apresentar perfil de ácidos graxos semelhante ao óleo de pinhão manso, entretanto, trata-se de um óleo com características de qualidade superior devido ao tratamento completo de purificação e limpeza. Sendo assim, procurou-se verificar se devido às características físico-químicas do óleo de soja utilizado, resultantes de um processamento completo (degomagem, branqueamento, refino), poderia

ocorrer um incremento no rendimento em ésteres metílicos em relação à transesterificação com óleo de pinhão manso (prensado cru). Sabe-se que ácidos graxos livres podem originar reações de esterificação, sendo que esta reação ocorre preferencialmente em relação à transesterificação, devido à miscibilidade dos FFA em metanol, o que promove uma menor limitação de transferência de massa que os TAG. Um dos produtos da reação, a água, pode acarretar desativação dos sítios ácidos do catalisador e bloquear o acesso dos reagentes aos mesmos, como já observado por Park *et al.* (2010).

Foi também realizada a avaliação de diversos co-solventes com diferentes polaridades nas mesmas condições reacionais.

A relação óleo/álcool utilizada foi a previamente otimizada, ou seja, de 1:12 (m/m), temperatura de 160°C, 300rpm de agitação, 4,8% (m/m) de catalisador em relação aos substratos, em 6 horas de reação. O álcool de reação utilizado para todos os experimentos foi o metanol. As variáveis envolvidas nos experimentos estão listadas na Tabela 14, tendo uma razão substrato para o co-solvente de 1:1 (m/m), ou seja, a soma das quantidades do óleo e do metanol equivalia à quantidade de co-solvente adicionada. A quantidade de co-solvente utilizada neste experimento foi escolhida a partir de que diversos autores trabalham com razões inferiores substrato: co-solvente e apresentam resultados controversos, e caso utilizado uma quantidade maior do que a do presente estudo, teríamos uma inviabilização tanto de ordem técnica (posterior separação do co-solvente), quanto econômica (custo co-solvente).

Tabela 14: Variáveis envolvidas nas reações de transesterificação de óleo de soja

Catalisador (4,8% m/m)	Co-solvente	RazãoSubstratos/Co- solvente (m/m)
KSF	Não	--
KSF	Acetona	1:1
KSF	Éter de Petróleo	1:1
KSF	Hexano	1:1
KSF	THF	1:1
AMBERLYST 15	não	--
AMBERLYST 15	Acetona	1:1
AMBERLYST 15	Éter de Petróleo	1:1
AMBERLYST 15	Hexano	1:1
AMBERLYST 15	THF	1:1

Primeiramente, foi realizada a pesagem dos reagentes, catalisador e co-solvente em balança analítica, procurando-se manter as relações óleo/solvente e reagentes/co-solvente, de 1:12 e 1:1 (m/m) respectivamente, bem como ocupar o maior espaço disponível do reator, diminuindo a formação da fase vapor dos solventes. Para um sistema sem co-solvente, as quantidades utilizadas foram: 52 g de óleo de soja, 22,6 g de metanol e 3,580 g de catalisador. Para um sistema com co-solvente, as quantidades de reagentes foram diferentes para cada co-solvente estudado, devido à diferença de densidade específica dos mesmos, porém, como já citado, mantendo-se as razões mássicas. Após a pesagem e adição no reator, seguiu-se com o aquecimento até 160°C, com circulação de banho de água, e agitação a

100rpm, começando a contar o período de reação quando atingida a temperatura desejada, sendo então, aumentada a agitação para 300rpm.

Depois de completado o tempo de reação, ocorreu o resfriamento do meio reacional, submetendo o reator a banho de gelo. O catalisador foi separado da fase líquida por filtração à vácuo em funil de bücher com papel filtro, sendo a amostra recolhida em Erlenmeyer de 250 mL. Repassou-se o filtrado para um tubo de centrífuga, sendo então feita a separação do glicerol da fase líquida, através de centrifugação a 3000rpm, temperatura de 15°C durante 10 minutos (centrífuga modelo 5403 marca Eppendorf). Foram retiradas alíquotas da fase líquida superior, e submetidas à evaporação do solvente pelo aquecimento à 50°C em fluxo de nitrogênio de baixa vazão (marca White Martins, Praxair Inc) até peso constante.

Óleo de Pinhão manso

Foram selecionados os melhores rendimentos obtidos nas reações de transesterificação do óleo de soja com os diferentes co-solventes e repetidos para o óleo de pinhão manso nos mesmos sistemas e parâmetros de reação.

3.2.2 Determinação do teor de ésteres metílicos

Com as amostras previamente preparadas, isto é, isentas de catalisador e de metanol, seguiu-se com a determinação do teor de ésteres metílicos através de cromatografia gasosa (CG), mediante o uso de padrão interno (C17:0), de acordo com as normas EN ISO 5508 e EN 14103, com adaptações no tempo total de corrida (19 minutos) e preparo da amostra (menor concentração de padrão interno).

As amostras para injeção foram preparadas em duplicata. Inicialmente retiraram-se alíquotas de 100 mg das amostras, colocando em balão

volumétrico de 10 mL, completando o volume com heptano. Após completa homogeneização em vórtex (marca Phoenix), retirou-se 100 µL do volume do balão e colocou-se em um tubo volumétrico de 1mL; juntou-se 50 µL de padrão interno éster metílico do ácido graxo palmítico, e completou-se o volume do tubo com heptano. A diluição utilizada do padrão interno foi de 5 mg/mL. Seguiu-se com a homogeneização e transferência das amostras para vials, sendo logo após analisadas por CG.

Para a determinação do teor de ésteres, foi utilizado cromatógrafo gasoso Shimadzu, modelo 2010, com injeção automática e detector de ionização de chama (FID). Utilizou-se coluna capilar Rtx-WAX de 30 m de comprimento e 0,25 mm de diâmetro interno. A rampa de aquecimento da coluna foi de 120°C por 1 minuto, chegando até 180°C mantido por 2 minutos, atingindo 215°C por 5 minutos, totalizando 19 minutos de permanência da amostra.

Foi injetado 1 µL de cada amostra em uma temperatura de injeção de 250°C, com uma temperatura de detecção de 250°C. Nitrogênio e ar sintético foram os gases de arraste, em uma pressão de 161,2 kPa e fluxo total de 43,2 mL.min⁻¹.

No cálculo da porcentagem de ésteres da amostra, foi levada em consideração a área do padrão interno previamente conhecido em relação às demais áreas presentes no cromatograma, utilizando a equação 1:

$$\% \text{Ésteres} = \left(\frac{\sum A - API}{API} \times \frac{CPI}{C_{amostra}} \right) \times 100 \quad (1)$$

onde: $\sum A$ = Somatório das áreas dos componentes majoritários do biodiesel e do padrão interno;

API = Área do padrão interno (C17:0 – Heptadecanoato de metila);

CPI = Concentração do padrão interno na amostra injetada (aproximadamente 250 mg/L);

Camostra = Concentração da amostra injetada (aproximadamente 1000 mg/L).

3.2.3 Reutilização dos catalisadores

A reutilização dos catalisadores utilizados na reação de transesterificação tem por objetivo aumentar sua vida útil, a qual, dependendo do tipo e características da reação, pode permanecer ativa por vários ciclos. Além disso, aumentando-se o número de ciclos, obtém-se uma redução do custo total envolvido no projeto.

Foram realizados os tratamentos de reutilização para a transesterificação do óleo de pinhão manso na condição reacional de maior rendimento em ésteres metílicos, para cada um dos catalisadores estudados.

Na reutilização da resina Amberlyst 15, primeiramente submeteu-se o material (que estava sob refrigeração a 8°C) à temperatura ambiente para perda dos voláteis até peso constante. Foi realizada a pesagem da resina para efeitos de comparação com o material pós-tratamento. Seguiu-se o procedimento descrito por Malshe e Sujatha (1997) com adaptações quanto ao sistema de contato entre catalisador e solventes, assim como demonstrado na Figura 3.2.

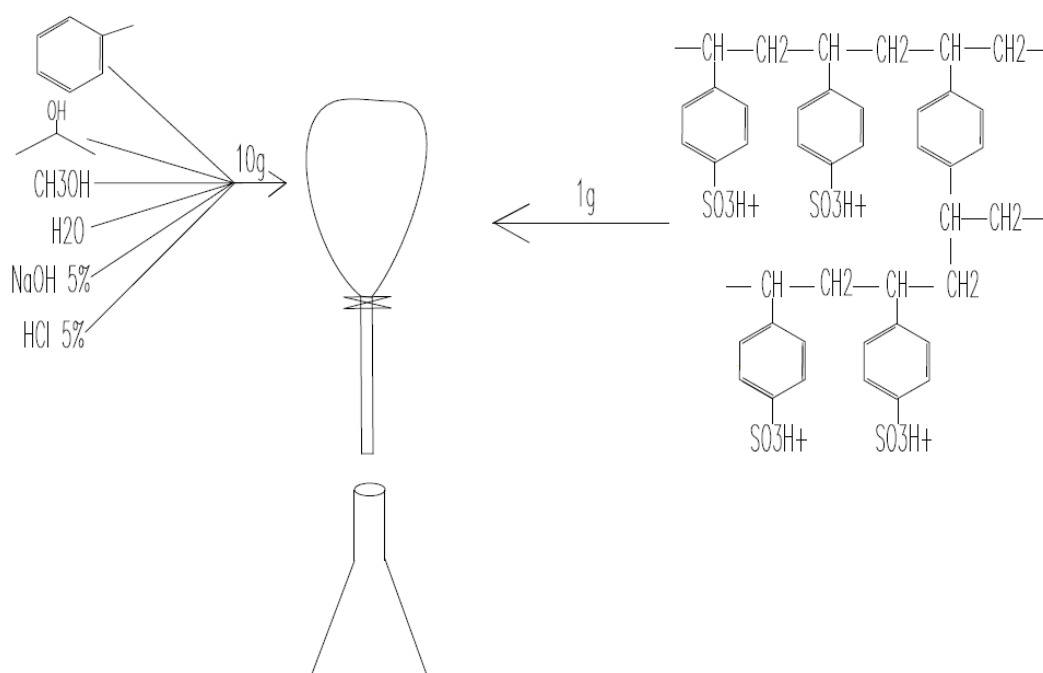


Figura 3.2: Esquema de reativação da resina Amberlyst 15.

O tempo total de permanência da resina no sistema foi de 135 minutos, divididos em 15 minutos cada tratamento, com exceção da ativação ácida com HCl, permanecendo em dispersão por 60 minutos.

Completada a passagem dos diferentes solventes e soluções, a resina foi retirada do funil de separação com passagem em papel filtro e submetida à secagem em estufa à 105°C durante aproximadamente 16 horas. Após, colocou-se a resina em um dessecador até estabilização da temperatura e procedeu-se a pesagem do material.

Para promover a reativação da argila KSF, utilizou-se do procedimento descrito por Al-Zahrani e Daous (2000) com adaptações, aumentando-se a razão de volume solvente/argila para 8, devido a pequena quantidade de argila regenerada. Com estas condições, os autores obtiveram o melhor resultado de regeneração para o reuso da argila em operações de branqueamento de óleos. As condições estão demonstradas na Tabela 15.

Tabela 15: Condições do tratamento de reativação da argila KSF.

Solvente	Tempo de Extração (s)	Razão Solvente/ argila (mL. g⁻¹)	Velocidade de agitação (RPM)	Temperatura de Calcinação (°C)	Tempo de Calcinação (s)
Metiletilcetona (MEC)	300	8	150	400	7200

Optou-se por não realizar tratamento ácido na argila, apenas operações de retirada de impurezas e desobstrução dos poros, visto que vários estudos apontam para a permanência da atividade ácida para argilas naturais pré-ativadas bem como comerciais, caso da KSF.

A argila utilizada estava armazenada sob refrigeração (8°C), sendo então retirada e deixada à temperatura ambiente até peso constante. Após, foi realizada a pesagem, sendo então misturada a argila com o solvente em agitador mecânico, marca Fisatom, pelo tempo determinado. Depois, a argila foi submetida à passagem em papel filtro. O material foi levado à estufa a 105°C por 3 minutos para facilitar a retirada do mesmo do papel filtro. A amostra foi então transferida para um cadinho previamente pesado e levado a calcinação à 400°C por 180 min.

Depois de calcinada, a amostra permaneceu em dessecador até estabilização da temperatura, sendo então pesada e novamente utilizada nas reações.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 REAÇÕES DE TRANSESTERIFICAÇÃO PARA O ÓLEO DE SOJA

A partir da realização das análises cromatográficas, foram obtidos os seguintes resultados para as reações de transesterificação de óleo de soja, com e sem a presença de co-solventes (Tabela 14), como mostra a Figura 4.1.

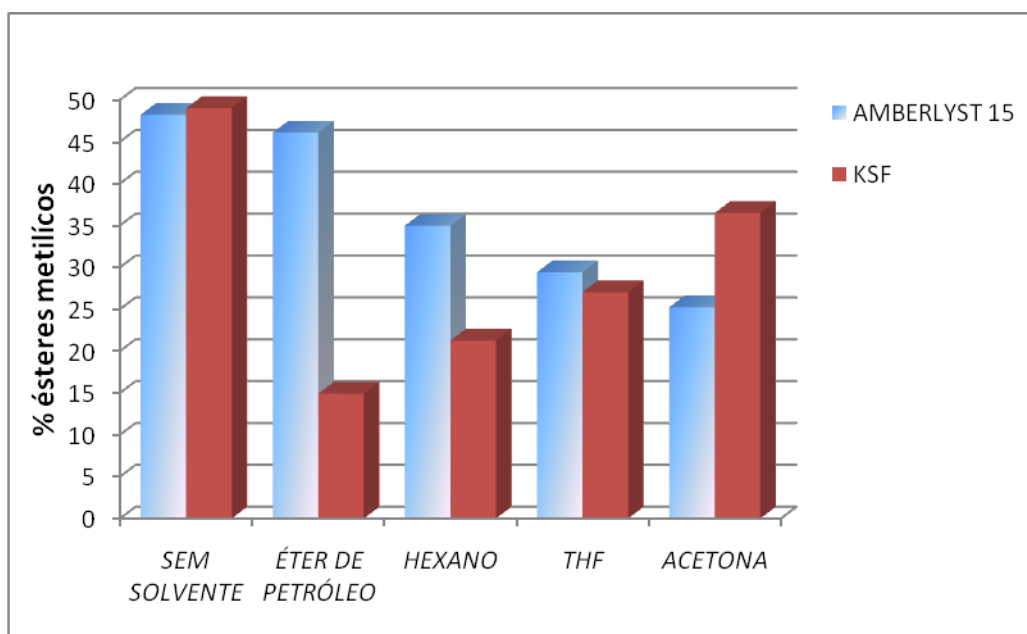


Figura 4.1: Rendimento em ésteres metílicos de soja obtidos com o uso dos catalisadores KSF e Amberlyst 15 com co-solventes e sem co-solventes.

Através dos valores obtidos, pode-se verificar que em um meio reacional sem a presença de co-solventes, foram alcançados os melhores rendimentos em ésteres metílicos. Ocorreu decréscimo do rendimento para todos os co-solventes testados, com perdas de 4,4% chegando até 69,5% para

o co-solvente éter de petróleo com catalisador Amberlyst 15 e KSF respectivamente.

A argila KSF apresentou maior sensibilidade à presença de co-solventes, apresentando os piores resultados em rendimento nas reações. Os valores em ordem decrescente para o catalisador KSF com os co-solventes foram acetona > THF > hexano > éter de petróleo. Para a resina Amberlyst 15 foram éter de petróleo > hexano > THF > acetona, o que representa o inverso dos valores obtidos para KSF.

Os solventes acetona e THF apresentaram os piores resultados para a resina Amberlyst 15. Pode ser atribuído a isto o fato de que esses solventes tem δ muito próximos ao do monômero componente da resina. Quanto menor a diferença entre os parâmetros de solubilidade entre solvente e resina, maior será a adsorção do solvente, levando a um inchamento do polímero. A superfície interna do material, onde se localiza a grande parte dos sítios ácidos fica indisponível para o álcool reagente, neste caso o metanol.

Para a argila KSF, solventes polares mostraram menor interferência no rendimento de reação, porém não se evidenciou sinergia na fase binária formada com o metanol. Isso contraria resultados de estudos, que demonstraram que um dos solventes avaliados, o THF, é realmente um bom co-solvente que pode acelerar a produção de biodiesel em um curto período de tempo, tanto para sistemas homogêneos e heterogêneos (Chai *et al.*, 2007; Yang e Xie, 2007; Peña *et al.*, 2009).

Ngaosuwana *et al.* (2010) apresentam resultados semelhantes ao presente trabalho quando utilizado THF como co-solvente na transesterificação heterogênea de triacilglicerídeos. Utilizando 33% de THF em relação aos reagentes (v/v), obteve rendimento 36% inferior ao sistema sem este co-solvente. A queda no rendimento neste estudo para o co-solvente THF foi de 44,6%, quando utilizada uma razão reagentes/co-solvente de 1 (v/v). Não pode-se atribuir esses resultados somente ao efeito de diluição, já que quando Ngaosuwana *et al.* (2010) modificou o co-solvente para hexano, mantendo o

volume de 33% do mesmo na reação, obtiveram 15% a mais de rendimento em ésteres metílicos quando comparado a reação sem co-solvente. Os autores tentam explicar essa diferença entre os co-solventes avaliados (hexano e THF) pelas interações entre catalisador e solvente. Como THF (solvente polar aprótico) é mais adsorvido na superfície polar do catalisador heterogêneo, ocorre uma competição pelos sítios ácidos com os reagentes. Pode-se então concluir que fenômeno semelhante possa ter acontecido neste estudo com o solvente THF e para a acetona, também um solvente polar aprótico, ocorrendo uma preferência dos sítios ativos do catalisador por esses solventes.

Verifica-se pela série Hecker *mixotropic* (ver Figura 2.7), a grande miscibilidade dos solventes THF e Acetona em metanol. THF é o solvente utilizado normalmente na produção de biodiesel para minimizar a separação em duas fases entre óleos ou gorduras e alcoóis de baixo peso molecular devido a suas propriedades (Loterio *et al.* 2006; Boocock *et al.* 1996). Trata-se de um solvente aprótico que pode dissolver ambos, óleo e álcool, com o aumento da miscibilidade da mistura reacional. Porém, o que se percebeu neste estudo é que, devido à grande quantidade de co-solvente utilizada, ocorreu um efeito de diluição pronunciado, levando a perdas de rendimento em biodiesel. A concentração dos reagentes ficou muito reduzida, e a mesma redução ocorreu na colisão das moléculas dos reagentes com os sítios reacionais, diminuindo a taxa de reação.

Assim como Ngaosuwana *et al.* (2010), outro estudo (Kim *et al.*, 2004) comprovou que o uso do n-hexano como co-solvente incrementa o rendimento em ésteres metílicos com catalisadores heterogêneos. Utilizando uma razão molar 5:1 óleo/n-hexano, obteve um aumento de 10% da produção de biodiesel. Porém, quando THF foi utilizado como co-solvente, a queda no rendimento foi de quase 85%.

Em um estudo supercrítico da transesterificação de óleo de palma (Tan *et al.*, 2010) quando utilizado razão molar heptano/metanol de 0.20, houve uma redução significativa da temperatura de reação como também da pressão, atingindo 66% de conversão do óleo em ésteres metílicos. Assim como o n-hexano, o heptano é altamente apolar.

Os resultados obtidos com a adição de co-solventes neste estudo concordam com aqueles observados por Guan *et al.* (2009) na transesterificação heterogênea de óleos de cozinha usados. Os resultados mostraram que a adição de co-solvente THF ou DME no meio reacional causou uma queda no rendimento de biodiesel. Os autores, com base em tal resultado, sugeriram que a transferência de massa entre as fases metanol e óleo no sistema catalítico heterogêneo não foi afetado mesmo com a adição de co-solvente. Os autores observaram também, que as partículas de catalisador foram facilmente aglomeradas pelas moléculas de glicerol derivadas da fase líquida homogênea, que ocorre pela inserção de co-solventes.

No estudo realizado por Yang e Xie (2007), ao realizar a transesterificação do óleo de soja com catalisador terra alcalina impregnada com ZnO, juntamente com a adição de diferentes co-solventes (n-hexano, THF e DMSO), foi demonstrado que apenas com o co-solvente THF houve aumento em rendimento de biodiesel, porém de apenas 2%. A razão reagentes/co-solvente utilizada foi de aproximadamente 3 (v/v). Nesta quantidade, os demais co-solventes não interferiram positiva como negativamente no rendimento de reação.

Através dos resultados e discussões dos trabalhos já publicados, aliados aos fenômenos ocorridos neste estudo, verifica-se que a presença de misturas binárias de solventes, a qual ocasionou efeito negativo na reação de transesterificação heterogênea pode estar ocorrendo devido a três hipóteses principais:

- Preferência de dissolução da molécula de triglicerídeo pelos solventes mais apolares que o metanol;
- Preferência de adsorção pelos catalisadores pelos co-solventes (resina Amberlyst 15 e argila KSF) e/ou diminuição da atividade catalítica pela formação de um sistema de duas fases, pela facilidade de aglomeração do catalisador pelas moléculas de glicerol (argila KSF);

- Efeito de dissolução do álcool reagente no co-solvente, o que torna mais difícil o contato entre este e o óleo.

Segundo Reichardt (2003) pode haver preferência de dissolução dos solutos em uma mistura binária de solventes. No caso dos co-solventes hexano e éter de petróleo, devido a grande lipofilicidade apresentada pelos mesmos, pode estar ocorrendo uma preferência da molécula do triglicerídeo por esses co-solventes. A grande quantidade de co-solvente utilizada neste estudo (razão reagentes/co-solvente de 1 v/v), indica que as moléculas de metanol estão diluídas nesses co-solventes, com maior contato ocorrendo entre as moléculas dos solventes hexano e éter de petróleo e as do triglicerídeo. Esse fato, aliado à alta lipofilicidade dos co-solventes pode ter ocasionado uma inibição da reação.

Não existe consenso entre os pesquisadores quanto ao tipo e quantidades de co-solvente requeridas para aumentar a taxa de reação e o rendimento em ésteres metílicos. O que ocorre é que apesar de se tratar de uma reação específica em questão (transesterificação), o problema principal enfrentado é a interação entre co-solvente e a diminuição do sistema para duas fases com os catalisadores heterogêneos. Com a adição de pequena quantidade de co-solvente apropriado, inicialmente uma maior taxa de reação é obtida, entretanto, o resultado conseguido com o máximo reacional em um tempo maior, várias vezes costuma ser inferior.

Muitos trabalhos na área supercrítica (Cao *et al.*, 2005 ; Yin *et al.*, 2008; Han *et al.*, 2005 ; Tan *et al.*, 2010) que utilizaram co-solventes diversos (propano, hexano, CO₂ e heptano) em reações de transesterificação reportam apenas uma diminuição das condições supercríticas utilizadas (o que neste caso é extremamente importante), entretanto, em muitas vezes com reduções ou sem incrementos no rendimento em biodiesel. Em um desses trabalhos (Yin *et al.*, 2008), ficou claro que com uma pequena variação na quantidade de co-solvente utilizada, uma menor conversão de ésteres metílicos é obtida. Ao diminuir a razão de reagentes/co-solventes de 2,5 para 2% (m/m) uma redução

de 25% em biodiesel é observada, bem como ao aumentar para mais de 2,5%, também ocorre redução.

4.2 REAÇÕES DE TRANSESTERIFICAÇÃO PARA O ÓLEO DE PINHÃO MANSO

Através da realização do *screening* de co-solventes para o óleo de soja, foi possível determinar os melhores resultados para os catalisadores KSF e Amberlyst 15, os quais foram testados com o óleo de pinhão manso nas mesmas condições reacionais conforme demonstra a Tabela 16.

Tabela 16: Parâmetros otimizados para reações de transesterificação em óleo de soja testados para óleo de pinhão manso.

Catalisador	Co-solvente
KSF	--
KSF	Acetona
Amberlyst 15	--
Amberlyst 15	Éter de Petróleo

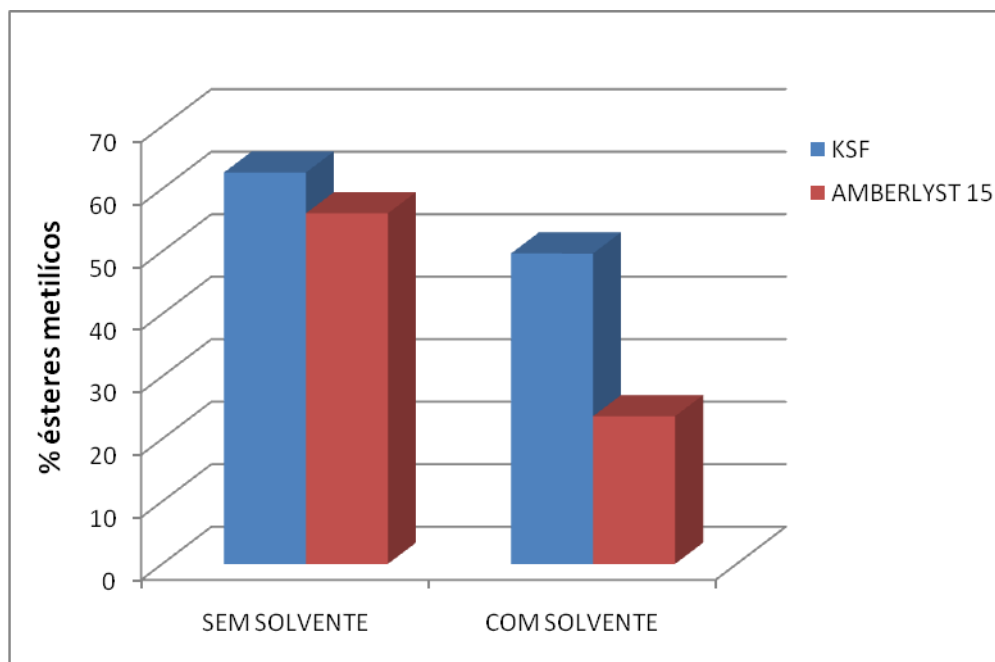


Figura 4.2: Rendimento em ésteres metílicos de pinhão manso obtidos com o uso dos catalisadores KSF e Amberlyst 15 com co-solventes e sem co-solventes.

Os resultados obtidos através das reações de transesterificação do óleo de pinhão manso forneceram resultados ligeiramente superiores aos obtidos na transesterificação do óleo de soja, nas mesmas condições de reação para um sistema sem co-solvente. Isto demonstra que a quantidade elevada de FFA do óleo de pinhão manso, bem como a presença de outros materiais lipídicos (fosfolipídios, gomas) não interferem na reação de transesterificação com os catalisadores avaliados. Os resultados obtidos corroboram os reportados por muitos pesquisadores (Jacobson *et al.*, 2008), de que os catalisadores sólidos ácidos não perdem atividade mesmo em presença de altas concentrações de FFA, o que mostra enorme disposição de uso para transesterificações de óleos de menor qualidade (fritura, residuais) e sem nenhum tratamento (crus).

Quando submetidos à presença de co-solventes, só ocorreu diferença significativa no comparativo entre os dois óleos testados para a resina Amberlyst 15 em presença do co-solvente éter de petróleo, com diminuição de

48% para 23% quando modificado do óleo de soja para o de pinhão manso. Possivelmente, os FFA foram os responsáveis por essa diminuição, pois estes compostos são polares, com pequena miscibilidade no co-solvente utilizado éter de petróleo (apolar). A mistura de co-solvente éter de petróleo com o metanol forma um composto binário de características mais apolares, devido à baixa proporção de metanol na mistura, logo desfavorecendo a esterificação dos FFA.

4.3 REUTILIZAÇÃO DOS CATALISADORES

Os catalisadores utilizados nas reações de transesterificação sem co-solvente foram submetidos a reciclo, devido a estes apresentarem maior rendimento em ésteres metílicos. Após tratamento regenerativo, os catalisadores foram incorporados em novos ciclos reacionais. Os resultados para os dois catalisadores avaliados estão apresentados abaixo (Figura 4.3 e 4.4).

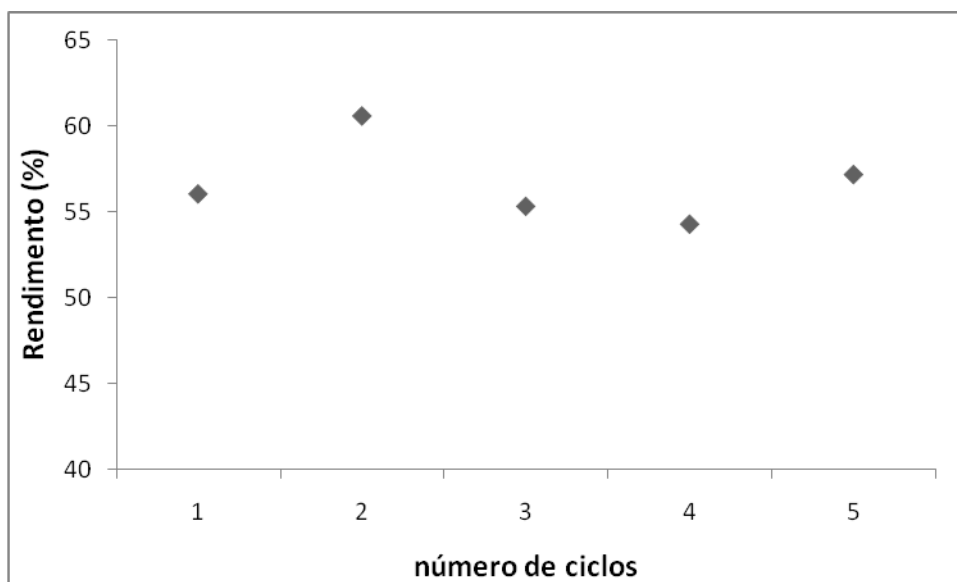


Figura 4.3: Resultados da transesterificação de óleo de pinhão manso através do reuso para o catalisador Amberlyst 15.

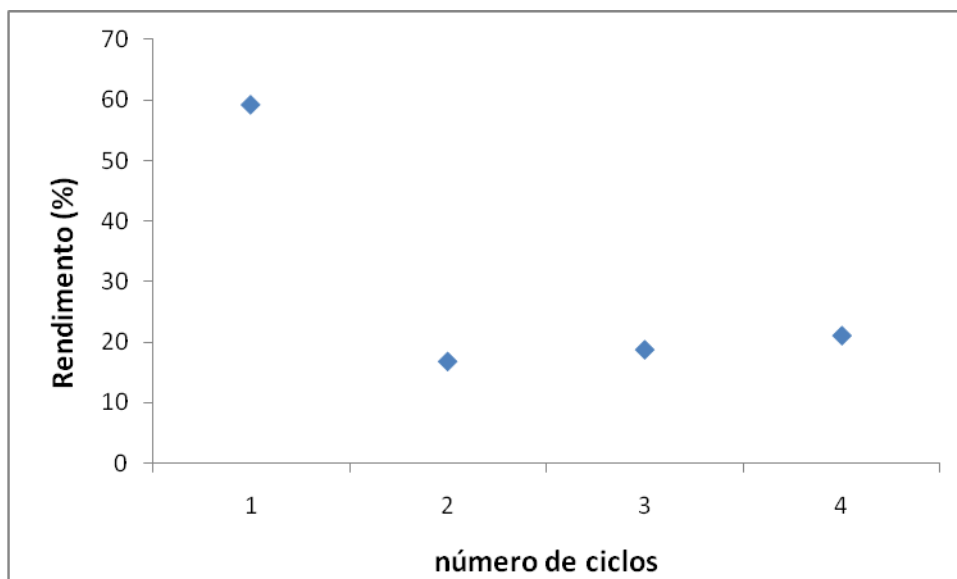


Figura 4.4: Resultados da transesterificação de óleo de pinhão manso através do reuso para o catalisador argila KSF.

A argila KSF apresentou grande perda de atividade quando reutilizada nas reações de transesterificação. A lavagem pelo solvente etilmetilcetona, seguido da calcinação à 400°C não demonstrou ser suficiente para a regeneração da resina. Isto implica dizer que grande parte dos sítios ácidos da argila foram desativados no decorrer da primeira reação de transesterificação, ocasionando perda da atividade. Já no 1º reuso ocorreu uma diminuição em ésteres metílicos de 70%. Nos reusos subsequentes praticamente não houve mudança de rendimento, o que impossibilita seu reuso nas reações de transesterificação sem um tratamento ácido adequado que recupere os sítios ácidos da argila.

Resultado semelhante obteve Yang e Xie (2007), os quais ao utilizar catalisador reciclado na transesterificação heterogênea de óleo de soja obtiveram perdas da ordem de 83%. O catalisador utilizado (metal de terra alcalina carregada com ZnO) foi submetido a lavagem com ciclohexano e deixado secar à 125°C *overnight*, porém só recuperou sua atividade quando

colocado em solução aquosa de $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$. Os autores alegaram que a redução na basicidade observada pode ser explicada provavelmente pela deposição dos reagentes e produtos nos sítios ativos, e/ou pela transformação dos sítios ácidos e suas interações durante a reação.

Em outro estudo, Guan *et al.* (2009) verificaram que na reutilização do catalisador heterogêneo K_3PO_4 , somente ocorreu recuperação da atividade quando submetido a lavagem com metanol e posterior ativação em solução aquosa de KOH , mesmo assim tendo rendimento reacional 8% menor.

Para a resina Amberlyst 15, o tratamento de regeneração realizado com os diversos solventes, seguido da ativação com HCl 5% promoveu uma retirada apropriada das impurezas e propiciou um aumento da atividade catalítica em relação a resina nova. A maioria das substâncias adsorvidas foi retirada pelo solvente metanol (Figura 4.5).



Figura 4.5: Solventes utilizados na regeneração da resina Amberlyst 15.

A resina sofreu alteração de coloração, entretanto não alterou seu formato esférico original com o tratamento regenerativo. Os diferentes aspectos visuais da resina nova (NOVA), utilizada nas reações de transesterificação

(RT), submetida à troca iônica com NaCl 5% (RS) e submetida ao tratamento com solventes (TS) pode ser visualizado na Figura 4.6.

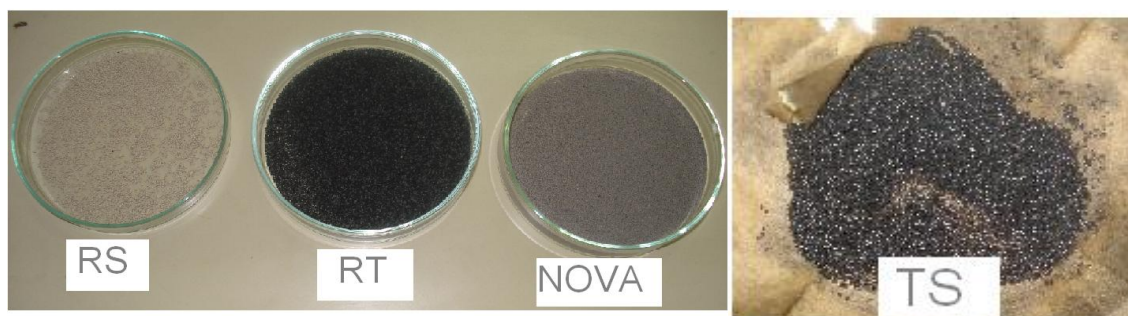


Figura 4.6: Aspecto visual da resina Amberlyst 15 submetida a reações de troca iônica e transesterificação, nova e tratamento com solvente (da esquerda para direita respectivamente).

A resina submetida à transesterificação apresenta coloração escura, o que pode ter ocorrido devido a degradação parcial da estrutura polimérica desse material, já que as reações ocorreram em 160°C, e esta resina tem seu uso recomendado até 120°C. Segundo Lotero *et al.* (2005) a maioria das resinas de troca iônica como a Amberlyst 15 tem baixa estabilidade térmica e torna-se instável a temperaturas superiores a 140°C. Lam *et al.* (2010) reportam que este problema certamente limita a sua aplicação em reações que requeiram altas temperaturas. Entretanto, conforme ocorrido neste estudo, a resina Amberlyst 15 suportou bem a alta temperatura, possibilitando sua reativação ácida e posterior reuso em até quatro ciclos, tendo inclusive aumento da conversão dos TAG em ésteres metílicos.

Percebe-se que a ausência de grupos sulfônicos na resina submetida à troca iônica provoca o branqueamento do material em relação à resina nova.

Durante as etapas do processo de reciclo dos catalisadores, foram feitas diversas pesagens, a fim de se melhor avaliar o processo de regeneração, bem como as perdas decorrentes (Tabelas 17 e 18).

Tabela 17: Gravimetria realizadas durante as diferentes etapas do processo de reciclo da argila KSF (em g) e volume de reator nas reações

Utilizada Reação	Recuperada	Após trat. solvente	Após calcinação	Vol. Reator utilizado (mL)
3,761	2,844	2,417	2,304	90,44
2,304*	2,551**	2,245	1,68	48,23
1,68	1,76	1,60	1,45	40,41
1,45	***	***	***	34,92

* Foi utilizado apenas 2,01g de catalisador (4,8% m/m) para adequar a reação em um reator de 50mL de volume, pois ficaria muito espaço no reator de 100mL.

** Impurezas provenientes das cavidades de temperatura e de retirada de amostras do reator, que era utilizado apenas para reações enzimáticas.

*** como não houve o quarto reuso, não foi mensurado.

Tabela 18: Gravimetria realizadas durante as diferentes etapas do processo de reciclo da resina Amberlyst 15 (em g), perdas pelo tratamento com solventes e inchaço

Peso Inicial (recuperada)	Após tratamento ^(a)	Perda tratamento (%)	Utilizada reação ^(b)	Inchaço (%)***
6,111*	4,199	31,3	3,761	**
5,262	3,947	25,0	3,761	4,94
5,098	3,865	24,2	3,761	2,76
4,902	3,870	21,05	3,761	2,89
4,816	3,568	25,91	3,568	-

* Quantidade resultante da recuperação do catalisador nas várias reações de transesterificação sem solvente.

** Partiu-se de uma massa de catalisador maior, utilizou-se somente 3,761g.

*** $a \cdot 100/b$ = inchaço

O processo de reciclo da argila KSF não permitiu avaliar corretamente seu reuso devido às perdas decorrentes do processo de recuperação do catalisador, o qual fica aderido ao papel filtro. Analisando o processo geral, o solvente demonstrou boa capacidade de retirada das impurezas adsorvidas, porém grande parte dos compostos somente são retirados pela calcinação.

No tocante a resina Amberlyst 15, a ampla gama de solventes utilizados demonstrou grande capacidade de remoção das substâncias adsorvidas, porém, foi registrado inchaço do material de quase 5%, acarretando menor quantidade de resina utilizada nas reações de reciclo subsequentes, logo menor quantidade de sítios ácidos disponíveis. Através da visualização da quantidade de compostos extraídas em cada solvente (Figura 4.5), pode-ser feita a retirada dos que apresentaram menor poder de extração, principalmente da água, a qual provoca a maior ocorrência de inchamento (*swelling*).

5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES

5.1 CONCLUSÕES

No presente trabalho foi avaliada a reação de transesterificação com catalisadores heterogêneos em presença de diferentes co-solventes.

Com base nos resultados obtidos conclui-se que:

- O efeito de diluição causado pela grande quantidade de co-solvente utilizada em relação aos reagentes (1:1 v/v) ocasionou decréscimo no rendimento em ésteres metílicos.
- Não se verificou interferência na reação de transesterificação com os catalisadores heterogêneos KSF e Amberlyst 15 para os dois óleos testados (óleo de soja comercial e óleo de pinhão manso sem tratamento), o que demonstra a baixa especificidade destes catalisadores com relação à matéria-prima.
- Para as reações de transesterificação estudadas, os catalisadores demonstraram perda de atividade catalítica após cada ciclo reacional, sendo que com o tratamento regenerativo e ativação ácida, com a resina Amberlyst 15 foi possível obter resultados iguais ou superiores ao da resina nova, ao contrário da argila KSF que não sofreu operação de ativação.

5.2 SUGESTÕES

A partir dos resultados obtidos neste trabalho, podem ser estabelecidas as seguintes sugestões para trabalhos futuros:

- Utilização de metanol com adição de pequena quantidade de água (1 ou 2%) para pré-ativação dos catalisadores heterogêneos, uma vez que alguns estudos apontam para um incremento no rendimento em biodiesel produzidos com catalisadores heterogêneos nesta condição;
- Realizar pré-tratamento ácido na argila KSF na tentativa de aumentar a quantidade de sítios ácidos bem como a estrutura dessa argila comercial;
- Realizar pré-tratamento ácido ou alcalino em argilas naturais de baixo custo e avaliar sua utilização nas reações de transesterificação;
- No tratamento regenerativo dos catalisadores, submeter os mesmos à presença de soluções com variações da concentração de ácido (5- 50%), analisando o ponto de equilíbrio reacional e de adsorção.

6. REFERÊNCIAS

AL-ZAHRANI, A. A.; DAOUS, M. A. Recycling of spent bleaching clay and oil recovery. *Trans IChemE*, v 78, parte B, May 2000.

ALMEIDA, R. M. DE; NODA, L. K.; GONÇALVES, N. S.; MENEGHETTI, S. M. P.; MENEGHETTI, M. R. Transesterification reaction of vegetable oils, using superacid sulfated TiO₂-base catalysts. *Applied Catalysis A:General*, v.347, pp.100–105, 2008.

ALTIN, R.; ÇETINKAYA S.; YUCESU H. S. The potential of using vegetable oil fuels as fuel for diesel engines. *Energy Conversion and Management*, v.42, pp.529-538, 2001.

BALAT, M.; BALAT, H. A critical review of biodiesel as a vehicular fuel. *Energy Conversion and Management*, n 49, 2727-2741, 2008.

BAN, K.; HAMA, S.; NISHIZUKA, K.; KAIEDA M.; MATSUMOTO, T.; KONDO, A.; NODA, H.; FUKUDA, H. Repeated use of whole-cell biocatalysts immobilized within biomass support particles for biodiesel fuel production. *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, v 17, 157-165, 2002.

BEAUVAIS, R.A.; ALEXANDRATOS, S.D. Polymer-supported reagents for the selective complexation of metal ions: an overview. *Reactive e Functional Polymers*, v. 36, pp. 113, 1998.

BENJAPORNKULAPHONG, S.; NGAMCHARUSSRIVICHAI, C.; BUNYAKIAT, K. Al₂O₃ – supported alkali and alkali earth metal oxides for transesterification of palm kernel oil and coconut oil. *Chemical Engineering Journal*. n 145, p 468-474, 2009.

BERNARDES, O.L.; BEVILAQUA, J.V.; LEAL, M.C.M.R.; FREIRE, D.M.G.; LANGONE, M.A.P. Biodiesel fuel production by the transesterification reaction of soybean oil using immobilized lipase. *Applied biochemistry and biotechnology*, 137-140, 2007.

BERRIOS, M.; SILES, J.; MARTIN, M. A.; MARTIN, A. A kinetic study of the free acids (FFA) in sunflower oil. *Journal Fuel*, v 86, 2383-2388, 2007.

BOOCOOCK, D. G. B.; KONAR, S. K.; MAO, V.; SIDI, H. Fast one-phase oil-rich processes for the preparation of vegetable oil methyl esters. *Biomass Bioenergy*, v.11, pp.43–50, 1996.

BRITO, C. Y. Esterificação e transesterificação em presença de complexos de titânio e zircônio. Tese de M. D Sc. Universidade Federal de Alagoas – Agosto/2008.

CADERNOS NAE. Biocombustíveis: Núcleo de Assuntos Estratégicos da Presidência da República n 2. *Secretaria de Comunicação de Governo e Gestão Estratégica, Brazil*, 2005.

CANEVAROLO JR., S. V. Ciência dos Polímeros, um texto básico para tecnólogos e engenheiros. São Paulo: Artliber, 2004.

CAO, W.; HAN, H.; ZHANG, J. Preparation of biodiesel from soybean oil using supercritical methanol and co-solvent. *Fuel*, v.84, pp.347–351, 2005.

CAST. Bioenergy: Pointing to the future. *Council for Agricultural Science and Technology, Issue Paper n.27*, 2004.

CHAI, F.; CAO, F.; ZHAI, F.; CHEN, Y.; WANG, X.; SU, Z. Transesterification of vegetable oil to biodiesel using a heteropolyacid solid catalyst. *Advanced Synthesis e Catalysis*, v.349, pp.1057–1065, 2007.

CHAKRABARTI, A.; SHARMA, M.M. Anhydrous esterification of myristic acid with propylene: Ion exchange resin and acid-treated clay as catalysts. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, v. 69, pp. 1251-1253, 1992.

CHITNIS, S. R.; SHARMA, M. M. Industrial applications of acid-treated clays as catalysts. *Reactive e Functional Polymers*, v. 32, pp. 93-115, 1997.

CHITNIS, S. R.; SHARMA, M. M. Alkylation of diphenylamine with α -methylstyrene and diisobutylene using acid-treated clay catalysts. *Journal of Catalysis*, v 160, pp. 84-94, 1996.

CORRO, G.; TELLEZ, N.; AYALA, E.; MARINEZ-AYALA, A. Two-step biodiesel production from *Jatropha curcas* crude oil using SiO_2 -HF solid catalyst for FFA esterification step. *Fuel*, v.89, pp.2815–2821, 2010.

COUTINHO, F. M. B.; REZENDE, S. M. Catalisadores Sulfônicos Imobilizados em Polímeros: Síntese, Caracterização e Avaliação. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 11, nº 4, pp. 222-233, 2001.

DEMIRBAS, A. Biodiesel from sunflower oil in supercritical methanol with calcium oxide. *Energy Conversion and Management*, v 48, 937-941, 2007.

DEMIRBAS A. Biodiesel production via non-catalytic SCF method and Biodiesel fuel characteristics. *Energy Conversion and Management*, v. 47, pp. 2271–2282, 2006.

DEMIRBAS, A. Biodiesel from vegetable oils via transesterification in supercritical methanol. *Energy Conversion and Management*, v. 43, pp. 2349-2356, 2002.

DENG, X.; FANG, Z.; LIU, Y. Ultrasonic transesterification of *Jatropha curcas* L. oil to biodiesel by a two-step process. *Energy Conversion and Management*, v.51, pp.2802–2807, 2010.

DIMROTH, K.; REICHARDT, C.; SIEPMANN, T.; BOHLMANN, F. Über Pyridinium-*N*-phenol-betaine und ihre Verwendung zur Charakterisierung der Polarität von Lösungsmitteln. *Justus Liebigs Annalen der Chemie*, v. 661, pp. 1-37, 1963.

DOUAUD, A. Tomorrow Engines and Fuels. *Hydrocarbon Process.* n 74, 55, 1995.

DUFFIELD, J.; SHAPOURI, H.; GRABOSKI, M.; MCCORMICK, R.; WILSON, R. U.S. biodiesel development: New markets for conventional and genetically modified agricultural fats and oils. *Agricultural Economic Report*, n 770, 1998.

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

GERPEN, J. V.; SHANKS, B.; PRUSZKO, R.; CLEMENTS, D.; KNOTHE, G. Biodiesel Production Technology. *National Renewable Energy Laboratory of United States*, pp.1-22, 2004.

GODFREY, N. B. Solvent Selection Via Miscibility Number. *Chemtech*, pp. 359-363, 1972.

GUAN, G.; KUSAKABE, K.; YAMASAKI, S. Tri-potassium phosphate as a solid catalyst for biodiesel production from waste cooking oil. *Fuel Processing Technology*, v.90, pp.520–524, 2009.

HAAS, M.J.; PIAZZA, G.J.; FOGLIA, T.A. Enzymatic approaches to production of biodiesel fuels. In: Kuo, T.M., Gardner, H.W. (Eds), *Lipids in Biotechnology*. Chapter 29. 2002.

HAN, H.; CAO, W.; ZHANG, J. Preparation of biodiesel from soybean oil using supercritical methanol and CO₂ as co-solvent. *Process Biochemistry*, v.40, pp. 3148–3151, 2005.

HAZELL, P.; PACHAURI, R.K. Overview. Bioenergy and Agriculture: Promises and Challenges, *Focus*, v.14, 2006.

HE, H.; WANG, T.; ZHU, S. Continuous production of biodiesel fuel from vegetable oil using supercritical methanol process. *Fuel*, n 86, 442–447, 2007.

HELWANI, Z.; OTHMAN, M.R.; AZIZ, N.; KIM, J.; FERNANDO W.J.N. Solid heterogeneous catalysts for transesterification of triglycerides with methanol: A review. *Applied Catalysis A: General* n 363, 1–10, 2009.

ISO, M.; CHEN, B.; EGUCHI, M.; KUDO, T. e SHRESTHA, S. Production of biodiesel fuel from triglycerides and alcohol using immobilized lipase. *Journal of Molecular Catalysis*, v.16, p. 53-58, 2001.

JACOBSON, K.; GOPINATH, R.; MEHER, L. C.; DALAI, A. K. Solid acid catalyzed biodiesel production from waste cooking oil. *Applied Catalysis B: Environmental*, v.85, pp.86–91, 2008.

JAIN, S.; SHARMA, M.P. Biodiesel production from *Jatropha curcas* oil. *Renewable e Sustainable Energy Reviews*, doi:10.1016/j.rser.2010.07.047.

JEFFERY, G. H.; BASSETT, J.; MENDHAM, J.; DENNEY, R. C. Vogel Análise Química Quantitativa. 5ª edição. Editora LTC. 712 p. 1992.

JITPUTTI, J.; KITİYANAN, 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, pp.61–66, 2006

KANSEDO, J.; LEE, K. T.; BHATIA, S. Biodiesel production from palm oil via heterogeneous transesterification. *Biomass and Bioenergy*. n 33, p 271-276. 2009.

KNOTHE, G.; DUNN, R.O.; BAGBY, M.O. Fuels And Chemicals From Biomass. *ACS Symposium Series*, n 666,172–208, 1997.

KRAWCZYK, T. Biodiesel – Alternative fuel makes inroads but hurdles remain. *American Oil Chemists Society*, inform 7, 801–829, 1996.

KULKARNI, M. G.; DALAI, A. K. Waste cooking oil — an economical source for biodiesel: a review. *Industrial e Engineering Chemistry Research*, v.45, pp.2901–2913, 2006.

KUSDIANA, D.; SAKA, S. Effects of water on biodiesel fuel production by supercritical methanol treatment. *Bioresource Technology*, v 91,289–295, 2004.

LAM, M. K.; LEE, K. T. Accelerating transesterification reaction with biodiesel as co-solvent: A case study for solid acid sulfated tin oxide catalyst. *Fuel*, doi:10.1016/j.fuel.2010.07.005.

LIM, S.; HOONG, S. S.; TEONG, L. K.; BHATIA, S. Supercritical fluid reactive extraction of *Jatropha curcas* L. seeds with methanol: A novel biodiesel production method. *Bioresource Technology*, v.101, pp.7169–7172, 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, pp.216–221, 2008.

LONDON, F. The general theory of molecular forces. *Transactions of the Faraday Society*, v. 33, pp. 8-26, 1937.

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

LOTERO, E.; LIU, Y.; LOPEZ, D.E.; SUWANNAKARN, K.; BRUCE, D.A.; GOODWIN, JR, J.G. Synthesis of Biodiesel via Acid Catalysis. *Industrial e Engineering Chemistry Research*, v 44, 5353, 2005.

LOTERO, E.; GOODWIN JR., J.G.; BRUCE, D.; SUWANNAKARN, K.; LIU, Y.; LOPEZ, D.E. The Catalysis of Biodiesel Synthesis. In *Catalysis*, v.19; *Royal Chemistry Society Publishing*: Cambridge, U.K., pp.41–81, 2006.

LUCA, C.; NEAGU, V.; SIMIONESCU, B. C.; RABIA, I.; ZEROUK, J.; BENCHEIKH, Z. Ionic polymers V. Comparative study on textural characteristics of styrene-divinylbenzene and vinyltoluene-divinylbenzene copolymer supports. *Reactive e Functional Polymers*, v. 36, pp. 79, 1998.

MALSHE , V.C.; SUJATHA, E.S. Regeneration and reuse of cation-exchange resin catalyst used in alkylation of phenol. *Reactive e Functional Polymers*, n 35,159-168, 1997.

MAPA. Brazilian Agroenergy Plan 2006–2011. Ministry of Agriculture, Livestock and Food Supply, Secretariat for Production and Agroenergy, Embrapa, 2006.

McBAIN, M. E. L.; HUTCHISON, E. Chapter 6. In: *Solubilization and Related Phenomena*. New York: Academic Press, 1955.

McCORMICK, R.L.; GRABOSKI, M.S.; ALLEMAN, T.L.; HERRING, A.M. Impact of biodiesel source material and chemical structure on emissions of criteria pollutants from a heavy-duty engine. *Environmental Science e Technology*, v. 35, pp.1742- 1747, 2001.

MOTT, C.J.B. Clay Minerals – An Introduction. *Catalysis Today*, v. 2, pp. 199-208, 1988.

MULLIKEN, R. S.; PERSON, W. B. *Molecular Complexes – A Lecture and Reprint Volume*. New York: Wiley-Interscience, 1969.

NASS, L. L.; PEREIRA, P. A. A.; ELLIS, D. Biofuels in Brazil: An Overview. *Crop Science*, v 47, 2228–2237, 2007.

NETO, P. R. da C. Obtenção de ésteres alquílicos (biodiesel) por via enzimática a partir do óleo de soja. Tese de Doutorado em Química,

Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC, Florianópolis, SC, Brasil, 2002.

NGAOSUWANA, K.; MOA, X.; GOODWIN JR., J. G.; PRASERTHDAMB, P. Effect of solvent on hydrolysis and transesterification reactions on tungstated zirconia. *Applied Catalysis A: General*, v.380, pp.81–86, 2010.

OLIVEIRA, E. V. A.; SILVA, C. L. P.; MARIA, L. C. S. Síntese de biodiesel a partir de óleo de soja por meio de catálise heterogênea empregando resinas poliméricas comerciais. XI Encontro da SBQ – Rio de Janeiro. Universidade Federal Fluminense, 2007.

PARK, J.; WANG, Z.; KIM, D.; LEE, J. Effects of water on the esterification of free fatty acids by acid catalysts. *Renewable Energy*, v.35, pp.614–618, 2010.

PARKER, A. J. The effects of solvation on the properties of anions in dipolar aprotic solvents. *Quarterly Reviews Chemical Society.*, v.16, pp.163-87, 1962.

PEÑA, R.; ROMERO, R.; MARTÍNEZ, S. L.; RAMOS, M. J.; MARTÍNEZ, A.; NATIVIDAD, R. Transesterification of castor oil: effect of catalyst and co-solvent. *Industrial e Engineering Chemistry Research*, v.48, pp.1186–1189, 2009.

RASHTIZADEH, E.; FARZANEH, F.; GHANDI, M. A comparative study of KOH loaded on double aluminosilicate layers, microporous and mesoporous materials as catalyst for biodiesel production via transesterification of soybean oil. *Fuel*, v.89, pp.3393–3398, 2010.

REICHARDT, C. Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry, Third Edition. Weinheim, WILEY-VCH Verlag GmbH e Co. KGaA, 2003.

REZENDE, M. J. C. Uso de Argila Brasileira como Catalisador na Produção de Biodiesel. Tese de M. D Sc. Universidade Federal do Rio de Janeiro – Dezembro/2006.

RHODES, C.N.; BROWN, D.R. Catalytic activity of acid-treated montmorillonite in polar and non-polar reaction media. *Catalysis Letters*, v. 24, pp. 285- 291, 1994.

SABU, K. R.; SUKUMAR, R.; LALITHAMBIKA, M. Acidic properties and catalytic activity of natural Kaolinitic clays for Friedel-Crafts alkylation. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, v. 66, pp. 3535-3541, 1993.

SAKA, S.; KUSDIANA, D. Kinetics of Transesterification in Rapeseed Oil to Biodiesel Fuels as Treated in Supercritical Methanol. *Fuel*, n 80, 225–231, 2001.

SAMART, C.; CHAIYA, C.; REUBROYCHAROEN, P. Biodiesel production by methanolysis of soybean oil using calcium supported on mesoporous silica catalyst. *Energy Conversion and Management*, v.51, pp.1428–1431, 2010.

SARIN, R.; SHARMA, M.; SINHARAY, S.; MALHOTRA, R. K. Jatropha – Palm biodiesel blends: An optimum mix for Asia. *Fuel*, v 86, p 1365-1371, 2007.

SCHUCHARDT, U.; SERCHELIA, R.; VARGAS, R. M. Transesterification of Vegetable Oils: a Review. *Journal of Brazilian Chemical Society*, v 9, 199-210, 1998.

SHAH, S.; GUPTA, M.N. Lipase catalyzed preparation of biodiesel from Jatropha oil in a solvent free system. *Process Biochemistry*, n 42, 409–414, 2007.

SHAH, S.; SHARMA, S.; GUPTA, M. N. Biodiesel Preparation by Lipase-Catalyzed Transesterification of Jatropha Oil. *Energy Fuels*, V 18(1), p 154-159, 2004.

SHARMA, M.N. Some novel aspects of cationic ion-exchange resins as catalysts. *Reactive and Functional Polymers*, v. 26, pp. 3-23, 1995.

SHAY, E.G. Diesel fuel from vegetable oils: status and opportunities. *Biomass and Bioenergy*, v 4, 227–242, 1993.

SHIEH, C. J.; LIAO, H. F.; LEE, C. C. Optimization of Lipase-Catalyzed Biodiesel by Response Surface Methodology. *Bioresource Technology*, v 88, 103-106, 2003.

SIQUEIRA, M.I.N. Síntese e caracterização de resinas de troca aniônica à base de 2-vinilpiridina e divinilbenzeno. Dissertação de M. Sc, Universidade Federal do Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 1989.

SONNTAG, N.O.V. - Structure and composition of fats and oils. In: SWERN, D., ed. - *Bailey's industrial oil and fat products*. 4. ed. New York: Wiley-Interscience, v.1, p 1, 1979.

SOUKUP, Mag. Dr. R. W. Das Experiment: Farbreaktionen zur Klassifizierung von Lösungsmitteln I. *Chemie in unserer Zeit*, v 17, pp. 129-134, 1983.

STREHLOW, H.; SCHNEIDER, H. Solvation of Ions in Pure and Mixed Solvents. *Pure and Applied Chemistry*, v. 25, pp. 327, 1971.

STRUCK, M.; WIDDECKE, H. Surface functionalization of polymer networks. Sulfonation of the internal surface of macroporous styrene-divinylbenzene copolymers. *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*, v. 235, pp. 131–148, 1996.

SUAREZ, P. A. Z.; MENEGHETTI, S. M. P.; MENEGHETTI, M. R.; WOLF, C. R. Transformação de triglicerídeos em combustíveis, materiais poliméricos e insumos químicos: algumas aplicações da catálise na oleoquímica. *Química Nova*, v 30, n 3, 667-676, 2007.

TAN, K. T.; LEE, K. T.; MOHAMED, A. R. Effects of free fatty acids, water content and co-solvent on biodiesel production by supercritical methanol reaction. *Journal. of Supercritical Fluids*, v.53, pp.88–91, 2010.

TAPANES, N. C.; ARANDA, D. A. G.; CARNEIRO, J. W. M.; ANTUNES, O. A. C. Transesterification of *Jatropha curcas* oil glycerides: Theoretical and experimental studies of biodiesel reaction. *Fuel*. v 87, p 2286-2295, 2008.

THOMAS, J. M.; THEOCHARIS, C. R. Clays, zeolites and other microporous solids for organic synthesis. In: R. Scheffold (Ed.), *Modern Synthetic Methods*, Vol. 5. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, p. 249-304, 1989.

TORRES, E. A.; CHIRINOS, H. D.; ALVES, C. T.; SANTOS, D. C.; CAMELIER, L. A. Biodiesel: o combustível para o novo século. *Bahia Análise e Dados*, 16, n.1, 89-95, 2006.

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

XIE, W.; LI, H. Alumina-supported potassium iodide as a heterogeneous catalyst for biodiesel production from soybean oil. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. v 255, p. 1–9, 2006.

WERNER, A. P. L. Modellbetrachtung von Flüssigkeiten mit Wasserstoffbrücken. *Angewandte Chemie*, v. 92, pp. 29-42, 1980.

WOODS, H. J. Process for preparing diisopropyl ether. United States Patent: 4042633, 1977.

www.embrapa.br Acessado em Julho de 2010.

www.fao.org *FAO and bioenergy*, Ano base 2000. Acessado em agosto de 2010.

www.fao.org *Bioenergy*. Ano base 2005. Acessado em agosto de 2010.

YANG, Z.; XIE, W. Soybean oil transesterification over zinc oxide modified with alkali earth metals. *Fuel Processing Technology*, v.88, pp.631–638, 2007.

YIN, J.Z.; XIAO, M.; SONG, J.B. Biodiesel from soybean oil in supercritical methanol with co-solvent. *Energy Conversion and Management*, v.49, pp.908–912, 2008.

YU, D.; TIAN, L.; WU, H.; WANG, S.; WANG, Y.; MA, D.; FANG, X. Ultrasonic irradiation with vibration for biodiesel production from soybean oil by Novozym 435. *Process Biochemistry*, v.45, pp.519–525, 2010.

ZANETTE, A. F. Estudo da transesterificação do óleo de pinhão manso empregando catalisadores heterogêneos. Dissertação de M. Sc., Universidade Estadual Do Oeste Do Paraná – UNIOESTE, Toledo, PR, Brasil, 2009.

ZANETTE, A. F.; BARELLA, R. A.; PERGHER, S. B. C.; TREICHEL, H.; OLIVEIRA, D.; MAZUTTI, M. A.; SILVA, E. A.; OLIVEIRA, J. V. Screening, optimization and kinetics of *Jatropha curcas* oil transesterification with heterogeneous catalysts. *Renewable Energy*, doi:10.1016/j.renene.2010.08.028.