

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE
ESCOLA DE QUÍMICA E ALIMENTOS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA TECNOLÓGICA E
AMBIENTAL – PPGQTA**

**Síntese de biodiesel etílico de girassol utilizando
transesterificação alcalina seguido da adição on pot
de H_2SO_4**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Danielle Costa de Moraes

Rio Grande, março de 2010.

**Síntese de biodiesel etílico de girassol utilizando
transesterificação alcalina seguido da adição on pot de
 H_2SO_4**

por

Danielle Costa de Moraes

Dissertação apresentada ao curso de Pós-Graduação em Química Tecnológica e Ambiental, Linha de Pesquisa em Química Orgânica Tecnológica, da Universidade Federal do Rio Grande (FURG), como requisito parcial para a obtenção do grau de **Mestre em Química Tecnológica e Ambiental**.

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Gonçalves Montes D'Oca

Rio Grande, RS, Brasil.
2010

Universidade Federal do Rio Grande – FURG
Instituto de Química e Alimentos
Programa de Pós-Graduação em Química Tecnológica e Ambiental

A Comissão Examinadora, abaixo assinada,
aprova a Dissertação de Mestrado

**Síntese de biodiesel etílico de girassol utilizando transesterificação
alcalina seguido da adição on pot de H₂SO₄**

elaborada por
Danielle Costa de Moraes

como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Química
Tecnológica e Ambiental

Comissão Examinadora

Professor Dr. Marcelo G. Montes D'Oca (Orientador) FURG

Professora Dra. Rosilene Maria Clementin (Co-Orientadora) FURG

Professor Dr. Aloir Antonio Merlo (Membro) UFRGS

Professor Dr. Joaquín Ariel Morón-Villarreyes (Membro) FURG

Rio Grande, 26 de março de 2010.

Aos meus exemplos de vida, Paulo Renato Leivas de Moraes e Isabel Cristina Costa de Moraes que sempre me estimularam a dar este grande passo. Estas duas pessoas com muita sabedoria, discernimento, bom senso e dedicação estiveram ao meu lado me encorajando nas horas difíceis e me aplaudindo nos momentos de glória. Obrigada por serem meus pais, fonte de inspiração, apoio e ensino diário.

Aos meus avós Orocildo, Maria e Wani por acreditarem em mim, e fazerem parte da minha vida nos momentos bons e ruins.

Ao meu avô Nazur e a minha dinda Sandra (in memoriam), pelo amor, carinho e ensinamentos a mim transmitidos durante o tempo em que passamos juntos.

À minha irmã Juliane e a minha afilhada Samara, pela paciência, compreensão e estímulo constante. Meus agradecimentos por terem aceito se privar de minha companhia pelos estudos, concedendo a mim a oportunidade de me realizar ainda mais.

Agradecimentos

Ao Prof. Dr. Marcelo Gonçalves Montes D'Oca, orientador desta dissertação, por todo empenho, sabedoria, compreensão e, acima de tudo, exigência. Gostaria de ratificar a sua competência, participação com discussões, correções, sugestões que fizeram com que concluíssemos este trabalho.

Á Prof. Dra. Rosilene Maria Clementin por contribuir para o meu crescimento profissional e por ser também um exemplo a ser seguido.

Ao Prof. Dr. Paulo Becker por contribuir para o meu crescimento profissional.

Ao Prof. Dr. Joaquín Ariel Morón-Villarreyes e o Prof. Dr. Aloir Antonio Merlo por aceitarem participar da Banca de Defesa desta Dissertação, proporcionando discussões e sugestões que servirão para crescimento, aprendizado e incentivo à pesquisa.

Ao programa de pós-graduação em Química Tecnológica e Ambiental e ao laboratório Kolbe de Síntese Orgânica, que forneceram o apoio necessário à realização da pesquisa.

Aos meus amigos de laboratório Lara M. P. Montenegro e Rafael M. Soares que participaram diretamente deste trabalho e me ajudaram em todos os momentos.

Aos meus amigos de laboratório em especial Caroline da Ros, Carolina Hack, Paula Haertel, Carolina Viêgas e Rodrigo Duarte que sempre estiveram do meu lado dando força e apoio.

Á todos os colegas e professores da pós-graduação em Química Tecnológica e Ambiental pelo convívio e aprendizado.

Á todos os meus amigos e amigas que sempre estiveram presentes me aconselhando e incentivando com carinho e dedicação, em especial Jacqueline Kautz e Juliana Lemões.

Á minha amiga Michele Schulz, que mesmo distante sempre esteve me escutando, aconselhando e incentivando com carinho e dedicação.

Aos meus familiares que sempre me deram amor e força, valorizando meus potenciais.

Á todas as pessoas que, direta ou indiretamente, contribuíram para a execução dessa Dissertação de Mestrado.

Á Capes e ao CNPq, pelo apoio financeiro.

Ao departamento de química da UFRGS pelas análises realizadas.

RESUMO

Título: Síntese de biodiesel etílico de girassol utilizando transesterificação alcalina seguido da adição *on pot* de H_2SO_4

Autor: Danielle Costa de Moraes

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Gonçalves Montes D'Oca

No presente trabalho foi investigada a adição *on pot* de H_2SO_4 no processo de transesterificação do óleo de girassol com etanol e metanol empregando catalisador alcalino (NaOH e KOH). Após o processo, ocorreu uma eficiente separação tanto do biodiesel etílico como metílico de seus co-produtos. Com a adição *on pot* de H_2SO_4 todo sabão formado no meio reacional foi transformado em ácidos graxos livres e o catalisador em sal (Na_2SO_4 ou K_2SO_4). A esterificação dos ácidos graxos livres presentes no biodiesel foi aplicada para atingir os padrões de biocombustíveis. Os ácidos graxos contidos no biodiesel foram esterificados na presença de uma mistura com razão molar de 60:1 e 80:1 álcool:ácido graxo, com H_2SO_4 5 e 10 % em massa. Também foi avaliada a influência da quantidade de catalisador na reação paralela de saponificação. De acordo com os resultados observou-se que a quantidade de sabão formado no processo, variou entre 1,80 e 10,66 % para 1 e 2 % de catalisador, respectivamente. A adição *on pot* de H_2SO_4 permitiu aumentar o rendimento de obtenção de biodiesel, e reduziu a geração de efluentes provenientes das lavagens para remoção do sabão, quando comparado com o processo convencional. As análises foram realizadas para avaliar a qualidade do biodiesel, com exceção da estabilidade oxidativa, os demais parâmetros estão de acordo com as normas da ANP. A glicerina foi obtida com uma pureza de 95 % de glicerol com aspecto límpido e incolor, sendo seu principal contaminante o sal proveniente da neutralização do catalisador.

Palavra-chave: transesterificação alcalina; biodiesel etílico, óleo de girassol.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA TECNOLÓGICA E AMBIENTAL

Dissertação de Mestrado em Química Tecnológica e Ambiental Março de 2010.

ABSTRACT

Title: Biodiesel synthesis from sunflower oil through alkaline transesterification followed on pot addition of sulfuric acid

Author: Danielle Costa de Moraes

Advisor: Prof. Dr. Marcelo Gonçalves Montes D'Oca

In this study, the on pot addition of sulfuric acid was studied in the transesterification process of sunflower oil, using ethanol and methanol, by basic catalysis (NaOH or KOH). That addition implicated in successfully separation of FAEEs from FAMES/glycerin phases due to soap breaking. The on pot additions yield free fatty acids and salt (Na_2SO_4 or K_2SO_4). Esterification of free fatty acids from biodiesel raw mixture, was applied to achieve the biofuels standards. Then the fatty acids presents in biodiesel were esterified using sulfuric acid, 5 and 10% w/w, in a mixture present with a molar ratio of 60:1 and 80:1 alcohol:fatty acid. The influence of the quantity of catalyst was also studied on a parallel saponification reaction. According to the results, the soap quantity formed in this process, varied from 1.80 to 10.66% to 1 and 2% catalyst, respectively. The on pot addition of sulfuric acid increase of biodiesel yield and also a decrease of effluents production proceeding from the soap washes remove. Diverse analysis had been done to evaluate biodiesel quantity, except oxidative stability, other parameters are according to Resolution 42 of the Brazilian National Agency of Petroleum, Natural Gas and Biofuels (ANP). Glycerin was obtained with a 95% glycerol purity, with an limp and uncolored aspect, its mainly contaminant is the salt proceeding from the catalysis neutralization.

Keyword: alkaline transesterification, ethylic biodiesel; sunflower oil

FEDERAL UNIVERSITY OF RIO GRANDE

POST-GRADUATE COURSE IN QUÍMICA TECNOLÓGICA E AMBIENTAL

Dissertation of Master's Degree, Rio Grande, March, 2010.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição típica dos ácidos graxos (% massa) de uma série de óleos e gorduras mais usados para a produção de biodiesel.....	6
Tabela 2 – Vantagens e desvantagens de diferentes tipos de catalisadores para a produção de biodiesel.	9
Tabela 3 – Condições reacionais para síntese de biodiesel usando catalisadores alcalinos	11
Tabela 4 – Efeito do catalisador na pureza e rendimento do biodiesel.	14
Tabela 5 – Condições reacionais para síntese de biodiesel usando catalisadores ácidos.....	18
Tabela 6 – Exemplos da otimização das condições reacionais para produção de biodiesel com diferentes oleaginosas.....	20
Tabela 7 – Rendimentos de biodiesel e glicerina utilizando o método convencional	25
Tabela 8 – Rendimento teórico de biodiesel, glicerina e sal para o processo utilizando diferentes tipos e quantidades de catalisadores.....	28
Tabela 9 – Processo de transesterificação utilizando catálise alcalina (etapa 1). Rendimentos e conteúdo de ácidos graxos livres após adição de ácido sulfúrico. ...	29
Tabela 10 – Resultados da esterificação dos ácidos graxos livres no biodiesel (etapa 2).....	32
Tabela 11 – Análise de glicerina livre e total no biodiesel etílico e metílico de girassol, resultados expressos em % massa.....	35
Tabela 12 – Determinação dos parâmetros de qualidade do biodiesel etílico e metílico de girassol.....	36
Tabela 13 – Dados obtidos da análise da glicerina.....	37
Tabela 14 – Dados para obtenção da massa molecular do óleo de girassol.	46

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Esquema básico para a produção de biodiesel.....	5
Figura 2 – Processo de produção de biodiesel com catálise alcalina.	15
Figura 3 – Processo de produção de biodiesel com catálise ácida.	17
Figura 4 – Processo convencional para a produção de biodiesel.	24
Figura 5 – Processo desenvolvido no Laboratório Kolbe para a produção de biodiesel de girassol.....	26
Figura 6 – Diferença entre o desenvolvido pelo laboratório Kolbe de Síntese Orgânica (LKSO) e o processo convencional.....	27
Figura 7 – Cromatograma com os principais ácidos graxos presentes no biodiesel metílico de girassol.....	33
Figura 8 – Principais ésteres metílicos presentes no biodiesel de girassol.....	34
Figura 9 – Análise cromatográfica de mono-, di- e triglicerídeos do biodiesel etílico de girassol.....	34
Figura 10 – Análise cromatográfica de mono-, di- e triglicerídeos do biodiesel metílico de girassol.....	35
Figura 11 – Espectro de infravermelho do biodiesel etílico de girassol.....	38
Figura 12 – Espectro de RMN ^1H do biodiesel etílico de girassol em CDCl_3	38
Figura 13 – Espectro de RMN ^{13}C do biodiesel etílico de girassol em CDCl_3	39
Figura 14 – Espectro de infravermelho do biodiesel metílico de girassol.....	40
Figura 15 – Espectro de RMN ^1H do biodiesel metílico de girassol em CDCl_3	40
Figura 16 – Espectro de RMN ^{13}C do biodiesel metílico de girassol em CDCl_3	41
Figura 17 – Principais ésteres etílicos do biodiesel de girassol.....	48
Figura 18 – Espectro de infravermelho do biodiesel etílico de girassol.....	49
Figura 19 – Espectro de RMN H^1 do biodiesel etílico de girassol em CDCl_3	50
Figura 20 – Deslocamentos químico do espectro do RMN H^1 do biodiesel etílico de girassol.....	51

Figura 21 – Espectro de RMN C ¹³ do biodiesel etílico de girassol em CDCl ₃	52
Figura 22 – Deslocamentos químico do espectro de RMN C ¹³ do biodiesel etílico de girassol.	53
Figura 23 – Espectro de infravermelho do biodiesel metílico de girassol.	54
Figura 24 – Espectro de RMN H ¹ do biodiesel metílico de girassol em CDCl ₃	55
Figura 25 – Deslocamentos químico do espectro de RMN H ¹ do biodiesel metílico de girassol.	56
Figura 26 – Espectro de RMN C ¹³ do biodiesel metílico de girassol em CDCl ₃	57
Figura 27 – Deslocamentos químico do espectro de RMN C ¹³ do biodiesel metílico de girassol.	58
Figura 28 – Cromatograma com os principais ácidos graxos presentes no biodiesel metílico de girassol.	59
Figura 29– Espectro de identificação de mono-, di- e triglicerídeos do biodiesel etílico de girassol.	60
Figura 30 – Espectro de identificação de mono-, di- e triglicerídeos do biodiesel metílico de girassol.	61

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1 – Transesterificação dos triglicerídeos para a produção de biodiesel.	4
Esquema 2 – Reação de formação de sabão (equação 1) e reação de hidrólise do biodiesel (equação 2).	7
Esquema 3 – Mecanismo de transesterificação com alcóxido metálico.	12
Esquema 4 – Mecanismo de transesterificação com catálise básica.	13
Esquema 5 – Mecanismo de transesterificação com catálise ácida.	16
Esquema 6 – Produção de ésteres etílicos utilizando o processo de adição on pot de H_2SO_4	26
Esquema 7 – Reação de formação de ácido graxo (equação 1) e reação de neutralização do catalisador (equação 2).	28

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. REFERENCIAL TEÓRICO	3
2.1 Influência da matéria-prima na produção de biodiesel.....	7
2.2 Catalisadores utilizados para a produção de biodiesel.....	8
2.2.1 Catalisadores alcalinos	10
2.2.2 Catalise ácida.....	15
2.3 Álcoois utilizados para a produção de biodiesel	18
2.3.1. Metanólise.....	20
2.3.2 Etanólise	21
3. OBJETIVOS	23
3.1 Objetivo geral.....	23
3.2 Objetivos específicos	23
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	24
5. CONCLUSÃO.....	42
6. PARTE EXPERIMENTAL.....	43
6.1. Materiais e equipamentos.....	43
6.2. Métodos	43
6.2.1. Determinação do índice de acidez	43
6.2.2. Análise de cromatografia em camada delgada	44
6.2.3. Determinação do perfil graxo	44
6.2.4. Determinação do teor de ésteres	45
6.2.5. Determinação do teor de glicerina livre, mono, di e triglicerídeos	45
6.3 Procedimento Experimental.....	46
6.3.1 Cálculos da massa molecular do óleo de girassol (Regra de Kay)	46
6.3.2 Procedimento para produção de biodiesel.....	46

6.4 Dados de caracterização	48
6.4.1 Biodiesel etílico de girassol	48
6.4.2 Biodiesel metílico de girassol	48
7 . REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	62

1. INTRODUÇÃO

Biodiesel^{1,2,3} é um combustível com muitos benefícios quando comparado ao diesel. Destaca-se entre as fontes renováveis de energia como solução para aumentar a segurança no suprimento de energia e amenizar alguns problemas ambientais decorrente do uso de combustíveis derivados do petróleo. Obtido de fontes como óleos vegetais, gorduras animais, algas e álcoois de baixo peso molecular, é uma alternativa ao diesel, pois é biodegradável e minimiza a emissão de gases ou enxofre para a atmosfera.

As propriedades de combustão do biodiesel são semelhantes ao diesel e, assim, pode ser usado como um substituto desse combustível ou como aditivo.⁴ Como comparação, o biodiesel puro (B100) libera aproximadamente 90 % da energia que o diesel normalmente libera, e conseqüentemente, o desempenho esperado da máquina é quase o mesmo em termos de torque. Porém, biodiesel aumenta a lubricidade que prolonga a vida da máquina e reduz a frequência de substituição de peças. Pode ser usado puro em qualquer motor diesel, entretanto, é usado em concentrações mais baixas (B2 ou B5).

A norma internacional de certificação do biodiesel é ASTM D6751 (American Standard Testing Methods)⁵, o mais comum utilizado nos Estados Unidos. Na Europa, as exigências para biodiesel é a EN 14105 (Comité Européen de Normalisation - CEN)⁶ e no Brasil pela resolução 42 da ANP (Agência Nacional de Petróleo, gás natural e biocombustível).⁷

Quimicamente o biodiesel é uma mistura de monoalquil ésteres de ácidos graxos de cadeia longa derivados da esterificação de ácidos graxos ou da transesterificação de triglicerídeos e álcool³. Os mais comuns são metanol e etanol, produzindo ésteres metílicos e etílicos de ácido graxo.

A síntese de biodiesel tem sido muito estudada. As condições reacionais que afetam o processo de transesterificação são razão molar álcool:óleo, tipo de álcool, tipo e quantidade de catalisador, tempo e temperatura reacional.⁸

A transesterificação usando catalisadores alcalinos promove a alta conversão dos triglicerídeos em seus ésteres correspondentes em pouco tempo. Industrialmente, o processo usa seis mols de álcool para cada mol de triglicerídeo. Em uma temperatura reacional de 60 °C a conversão completa é observada em 1h.³

Os ésteres metílicos são produzidos com rendimentos superiores a 98 % em massa. Apesar destes fatos, a reação apresenta várias desvantagens: O uso de catalisador alcalino, especialmente em altas concentrações, leva a reação paralela de saponificação que aumenta a emulsificação e impede a purificação dos ésteres durante o processo de lavagem.⁹ Dificuldade de separação das fases, difícil recuperação do glicerol, remoção do catalisador alcalino com diversas lavagens com água e o alto teor de ácido graxo interferem na reação.

A transesterificação também pode ser catalisada por ácido de Brønsted, preferencialmente ácido sulfúrico. Estas reações apresentam altos rendimentos, porém a reação é lenta, requer temperatura de 100 °C e atinge conversão completa em 4 horas. No entanto, esse catalisador tem como vantagem não ser afetado pela presença de ácidos graxos livres na matéria prima.¹⁰

No processo de transesterificação tanto com catálise alcalina quanto com ácida, alguns dos parâmetros de qualidade mais importante do biodiesel são os teores de monoglicerídeos, diglicerídeos, triglicerídeos e teor de glicerol. A quantidade de glicerídeos (monoglicerídeos, diglicerídeos e triglicerídeos) indica se a transesterificação está completa.¹¹ Consequentemente, se o conteúdo de glicerol livre também se encontra dentro dos parâmetros, isto indica que os resíduos de glicerol foram eliminados durante a purificação. Outro parâmetro importante é o índice de acidez. O índice de acidez é a quantidade de ácido graxo livre no biodiesel e o conteúdo de ácido graxo livre no óleo influencia na escolha do processo de transesterificação.

2. REFERENCIAL TEÓRICO

A maior parte da energia consumida no mundo provém do petróleo, carvão e gás natural. Essas fontes são limitadas, portanto, a busca por fontes alternativas de energia é de suma importância. Com isso, as fontes renováveis são uma opção para substituição do óleo diesel em motores de ignição por compressão.¹²

Apesar de energeticamente favorável, o uso direto de óleos vegetais como combustíveis para motores é problemático. Devido a sua alta viscosidade (aproximadamente 11 a 17 vezes maior que a do óleo diesel), baixa volatilidade e seu caráter poliinsaturado, eles apresentam algumas desvantagens como combustão incompleta, formação de depósitos de carbono nos sistemas de injeção, diminuição da eficiência de lubrificação, obstrução nos filtros de óleo e sistemas de injeção entre outros.¹³

Assim, visando reduzir a viscosidade dos óleos vegetais, diferentes alternativas têm sido consideradas, tais como diluição, microemulsão, craqueamento¹⁴ e reação de transesterificação.¹⁵ Microemulsões com álcoois são utilizadas para superar o problema da alta viscosidade dos óleos vegetais. A pirólise/craqueamento é definida como a clivagem de moléculas maiores em menores por energia térmica.¹⁶ Entre as alternativas, a transesterificação tem sido amplamente utilizada para reduzir a alta viscosidade dos triglicerídeos, promovendo a obtenção de um biocombustível, cujas propriedades são similares às do óleo diesel.^{12,17} A esterificação requer dois reagentes, ácidos carboxílicos (ácidos graxos) e álcoois. São reações catalisadas com ácidos e ocorrem lentamente na ausência de ácidos como ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido sulfônico e ácido clorídrico.¹⁶

A transesterificação, também conhecida como alcóolise, é a reação de óleos ou gorduras com um álcool (com ou sem catalisador) para formar ésteres e glicerol.

Estequiometricamente a concentração molar de 3:1 de álcool para triglicerídeo é necessária para que a reação se complete. Devido ao fato que a transesterificação é reversível, um excesso de álcool é usado para deslocar o equilíbrio para o lado dos produtos.^{3,18} A primeira etapa é a conversão de triglicerídeos a diglicerídeos, que é seguido pela posterior conversão de diglicerídeos

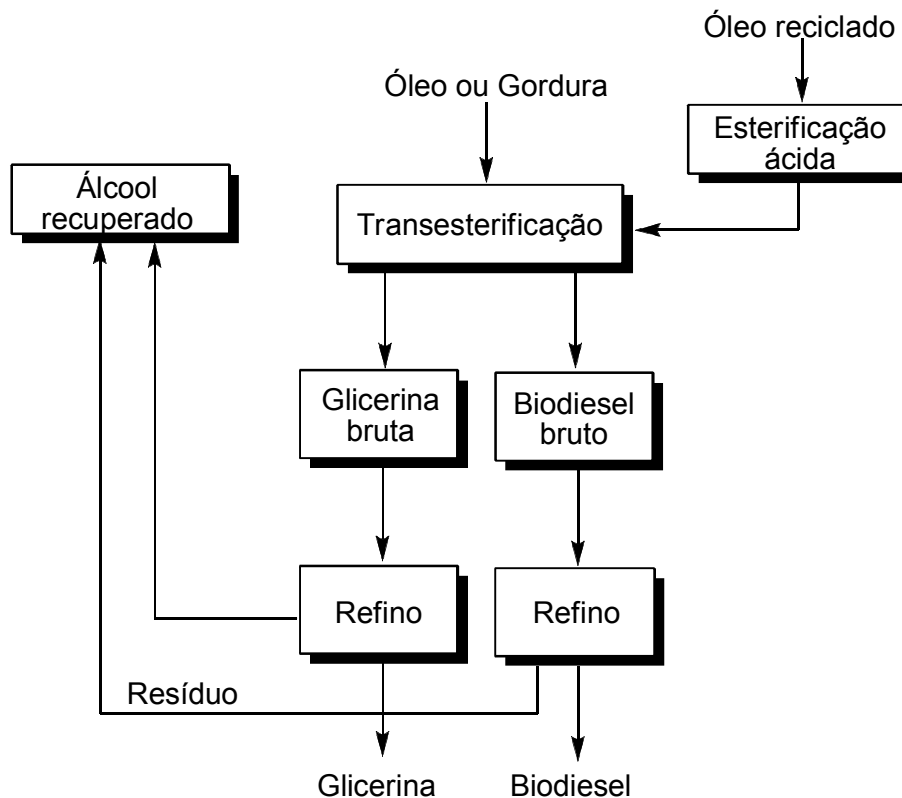


Figura 1 – Esquema básico para a produção de biodiesel.¹⁷

Biodiesel é definido internacionalmente pela ASTM⁵ como um combustível composto de monoalquil ésteres de ácidos graxos de cadeia longa derivados de óleos vegetais ou gordura animal. Óleos vegetais e gorduras animais são principalmente compostos de triglicerídeos, trialquil ésteres de cadeia longa derivados do glicerol.¹⁹ Encontra-se registrado na “Environment Protection Agency – EPA - USA” como combustível e como aditivo para combustíveis, podendo ser utilizado puro a 100% (B100), em misturas com o diesel (B20), ou em uma baixa proporção como aditivo de 1-5 % (B1-B5).¹²

Pode-se dizer que o biodiesel, como produto, tem as seguintes características: é livre de enxofre e aromáticos, tem alto número de cetano, possui um teor médio de oxigênio em torno de 11 %, possui maior viscosidade e maior ponto de fulgor que o diesel convencional.

No caso de biodiesel a partir do óleo reciclado se caracteriza por um grande apelo ambiental e tem preço de mercado competitivo ao diesel comercial. Porém para utilização deste óleo é necessário um pré tratamento (esterificação ácida) para redução do teor de ácido graxo livre. Entretanto, se o processo de recuperação e

aproveitamento dos subprodutos (glicerina e catalisador) for otimizado, a produção de biodiesel pode ser obtida a um custo competitivo com o preço comercial do óleo diesel. Por outro lado, enquanto combustível, o biodiesel necessita de algumas características técnicas que podem ser consideradas imprescindíveis: a reação de transesterificação deve ser completa, acarretando ausência total de ácidos graxos livres remanescentes e o biodiesel deve ser de alta pureza, não contendo glicerina, catalisador residual ou de álcool excedente da reação.²²

A composição química do biodiesel depende da matéria prima do qual ele é produzido, como óleos vegetais e gorduras animais de diferentes origens (**Tabela 1**). A composição de ésteres graxos do biodiesel é idêntica ao do óleo ou gordura que foi utilizado.²⁰

Tabela 1 – Composição típica dos ácidos graxos (% massa) de uma série de óleos e gorduras mais usados para a produção de biodiesel.

Ácidos graxos	% de ácidos graxos							
	Óleos vegetais						Gorduras	
	Canola	Palma	Soja	Girassol	Milho	Algodão	Frango	Sebo bovino
C14:0	---	1	---	---	---	1	1	4
C16:0	4	45	11	6	11	23	25	26
C18:0	2	4	4	5	2	2	6	20
C18:1	61	39	23	29	28	1	41	28
C18:2	22	11	54	58	58	17	18	3
C18:3	10	---	8	1	1	56	1	---
Outros	---	---	---	---	---	---	---	18

veja ref. 20.

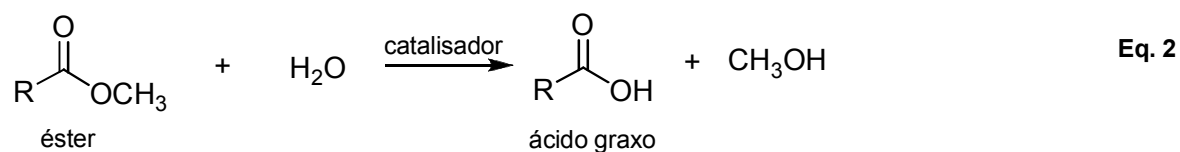
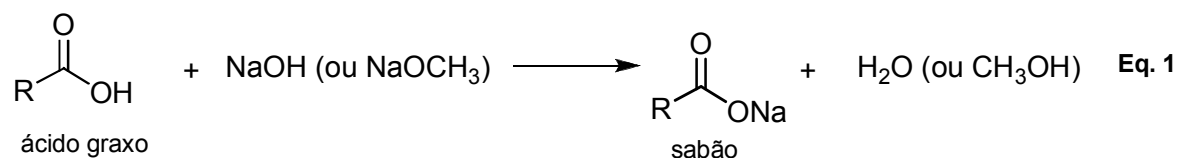
As matérias primas para a produção de biodiesel variam com a localização em função do clima e disponibilidade. Assim, os óleos de colza e girassol são utilizados principalmente na Europa para a produção de biodiesel, o óleo de palma predomina em países tropicais e o óleo de soja e gorduras animais são mais comuns no EUA.²³

2.1 Influência da matéria prima na produção de biodiesel

A qualidade da matéria prima em grande parte determina o tipo de catalisador ou processo necessário para produzir um biodiesel que satisfaça as normas de certificação, tais como ASTM D6751⁵, EN 14214 e ANP²⁴. A reação de transesterificação com catálise básica é ineficiente se o teor de ácidos graxos do óleo for superior a 3 %.^{25,26}

Rendimentos significativos de biodiesel são obtidos quando utiliza-se catalisadores alcalinos em matéria prima com teor de ácido graxo inferior 0,5 % (em relação a massa de óleo). No entanto, a produção de biodiesel, diminui para 6 % quando um aumento do teor de ácidos graxos é superior 5,3 %.²⁷

Catalisadores alcalinos não são eficazes na presença de ácido graxo devido a uma reação paralela indesejada (**Esquema 2**, equação 1) em que sabão e água são formados, o que atenua de forma irreversível o processo, resultando em uma mistura indesejável.¹⁰ Um fator que interfere ainda mais é a produção de água na reação com catalisadores básicos (**Esquema 2**, equação 1). A água é particularmente problemática, porque, na presença de um pouco de catalisador, ela pode participar da hidrólise do biodiesel para produzir ácido graxo e álcool (**Esquema 2**, equação 2).



Esquema 2 – Reação de formação de sabão (equação 1) e reação de hidrólise do biodiesel (equação 2).

Em casos onde o teor de ácidos graxos de uma matéria prima é superior a 1,0%^{28,29} é comum utilizar um processo em duas etapas, onde é feito um pré-

tratamento ácido da matéria prima para reduzir o teor de ácidos graxos seguido por transesterificação alcalina para produção de biodiesel. No pré-tratamento, os ácidos graxos são esterificados produzindo biodiesel na presença de metanol e catalisador ácido, normalmente ácido sulfúrico.³⁰ Geralmente, matérias primas de baixo custo têm o teor de ácido graxo elevado, com isso o procedimento em duas etapas facilita a produção de biodiesel.^{25,26} O teor de ácido graxo livre do óleo bruto de pinhão manso (*Jatropha curcas*) foi reduzido de 14 % para menos de 1 % após o tratamento a 60 °C por 88 minutos com H₂SO₄ (1,43 % v/v) e metanol (28 %; 3,6:1 metanol:óleo). Posteriormente a transesterificação com catálise alcalina (0,5% KOH) e metanol (5:1 razão molar de álcool:óleo) a 60 °C por 30 minutos resultou em 90 % dos ésteres metílicos correspondentes.³¹ Park et al.³², reduziram o índice de acidez do óleo de tungue (*Vernicia fordii*) de 9,55 para 0,72 mg/g utilizando 20,8 % em massa de Amberlyst-15 (catalisador heterogêneo ácido) e metanol (7,5:1 razão molar de metanol:óleo de tungue) a 80 °C por 2 h. Os ésteres metílicos do óleo de tungue foram obtidos com um grau de pureza de 90,2 %, empregando KOH (0,9 % em relação a massa de óleo) e metanol (6:1 proporção molar de metanol:óleo de tungue) a 80 °C por 20 minutos.

No entanto, quando a matéria prima possui um índice de acidez baixo, se requer somente a transesterificação, geralmente com catálise alcalina, que possui algumas vantagens como baixa temperatura e pressão; alta conversão.

Reação catalisada por ácido detém uma vantagem importante sobre a catálise básica. O desempenho dos catalisadores ácidos não é influenciado pela presença de ácido graxo na matéria prima, podendo catalisar simultaneamente tanto esterificação como transesterificação.^{23,33,34}

2.2 Catalisadores utilizados para a produção de biodiesel

O biodiesel pode ser obtido utilizando catalisadores homogêneos e heterogêneos, porém, reações catalisadas heterogeneamente geralmente requerem mais álcool, maior tempo reacional, e processos de purificação menos complicados do que reações de transesterificação catalisada homogeneamente.

Os catalisadores homogêneos alcalinos incluem hidróxidos de sódio ou potássio e metóxidos de sódio ou potássio.³⁵ Os ácidos sulfúrico, sulfônico e clorídrico são utilizados como catalisadores ácidos. Enquanto que os catalisadores

heterogêneos incluem enzimas¹⁹, compostos metálicos³⁶, entre outros. Os catalisadores alcalinos são os mais comuns, pois o processo é mais rápido e as condições de reação são moderadas. A **tabela 2**³⁷ apresenta as vantagens e desvantagens de diferentes tipos de catalisadores.

Tabela 2 – Vantagens e desvantagens de diferentes tipos de catalisadores para a produção de biodiesel.

Tipo	Catalisadores	Vantagens	Desvantagens
Homogêneos alcalinos	KOH, NaOH, NaOMe, KOMe	Alta atividade catalítica; baixo custo; cinética favorável; condições operacionais moderadas.	Matéria prima com baixo teor de ácidos graxos livres; formação de sabão; geração de efluentes.
Heterogêneos alcalinos	CaO, CaTiO ₃ , CaZrO ₃ , Al ₂ O ₃ /KI, alumina/sílica suportada K ₂ CO ₃	Não corrosivo; reciclável; fácil separação; alta seletividade; tempo de vida útil longo.	Matéria prima com baixo teor de ácidos graxos livres; altas temperatura e pressão; alto custo; geração de efluente.
Homogêneos ácidos	H ₂ SO ₄ ;	Catalisa esterificação e transesterificação simultaneamente; evita a formação de sabão.	Corrosão dos equipamentos; tempo e temperatura de reação elevados; baixa atividade catalítica;
Heterogêneos ácidos	ZnO/I ₂ , ZrO ₂ /SO ₄ ²⁻ , TiO ₂ /SO ₄ ²⁻ , Amberlist 15	Catalisa esterificação e transesterificação simultaneamente; reciclável.	Baixa microporosidade; alto custo.
Enzimas	Lipase	Evita a formação de sabão; não poluente; fácil purificação.	Alto custo; desnaturação.

veja com ref. 37.

A transesterificação com catálise ácida homogênea é mais lenta quando comparada com a básica, necessitando de condições drásticas como temperatura e pressão para que a reação ocorra. Recentemente tem havido um aumento no desenvolvimento de catalisadores heterogêneos, pois sua utilização na reação de transesterificação simplifica e economiza no pós-tratamento dos produtos (separação e purificação). Além disso, o uso de catalisadores heterogêneos não produz sabões. No entanto, a transesterificação com esse catalisador também exige condições extremas, enquanto que o tempo de reação e o rendimento de biodiesel são desfavoráveis em comparação com os catalisadores alcalinos.³⁸

A transesterificação não catalisada para produção de biodiesel pode ser realizada com fluídos supercríticos como o metanol, porém uma pressão muito alta (45-65 bar), alta temperatura (350 °C), e grande quantidade de álcool (razão molar 42:1) são obrigatórios.^{23,39, 40}

As vantagens de transesterificação supercrítica contra vários métodos catalíticos são os tempos de reação muito curtos (4 min, por exemplo), e a purificação do produto é simplificada porque não há necessidade de remover um catalisador. Desvantagens deste método incluem elevadas quantidades de energia e de álcool durante a produção, e o aumento das despesas de manutenção associados com equipamentos de reação pressurizada.^{23,39,40}

2.2.1 Catalisadores alcalinos

Os catalisadores básicos são os mais comuns, pois o processo geralmente é mais rápido, menos dispendioso e mais completo neste caso do que com catalisadores ácidos.^{41,42}

Além disso, as catálises básicas são realizadas geralmente em baixas temperaturas, pressões, e às vezes são menos corrosivas para equipamentos industriais que métodos catalisados por ácidos (**Tabela 3**).

Tabela 3 – Condições reacionais para síntese de biodiesel usando catalisadores alcalinos

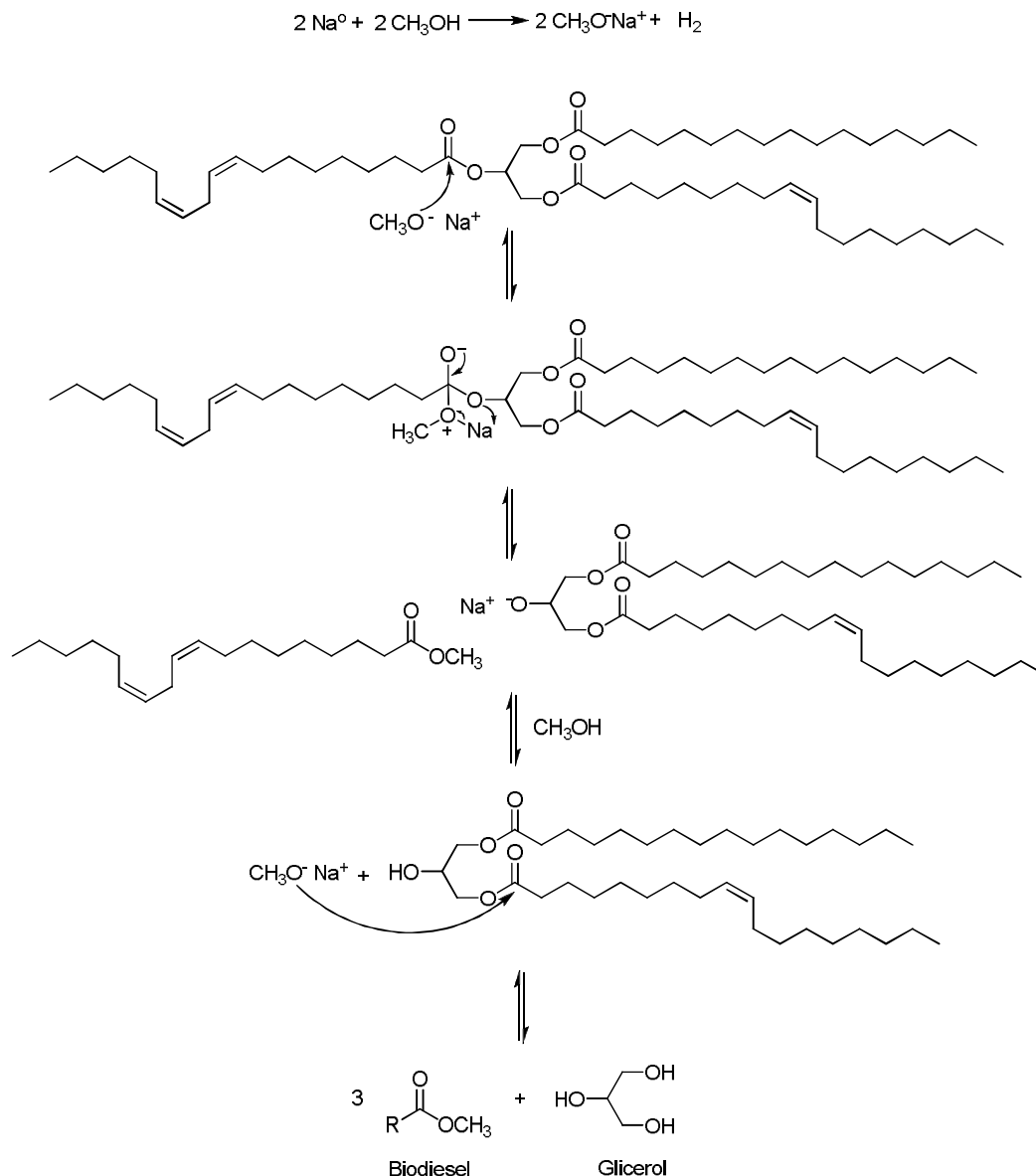
Matéria prima	Mistura de triglicerídeos com baixo teor de ácidos graxos. Óleos vegetais refinados e álcool de cadeia curta (anidro)
Razão molar álcool:óleo	6:1
Temperatura	60–65°C
Tempo	1–2h
Pressão	1,4 – 4,1 bar
Catalisador	NaOH (mais comum)
Concentração do catalisador (com base na massa de óleo)	0,5–2,0%
Conversões ≥95% após de 1h reação	

veja ref. 38

Os catalisadores alcalinos homogêneos mais utilizados são hidróxidos de sódio ou potássio. Porém o uso desses catalisadores em matérias primas com alto índice de acidez ocorre a reação paralela de saponificação devido a presença da hidroxila (OH), o que não acontece com os alcóxidos.^{8,43,44} A indústria de biodiesel atualmente utiliza metóxido de sódio, que não forma água na reação com álcool como os hidróxidos.⁴⁵

Outros alcóxidos, como etóxido de cálcio, são usados na produção de biodiesel, embora com maior quantidade de etanol e catalisador.⁴⁶

O **esquema 3** abaixo mostra o mecanismo de transesterificação utilizando alcóxidos metálicos.

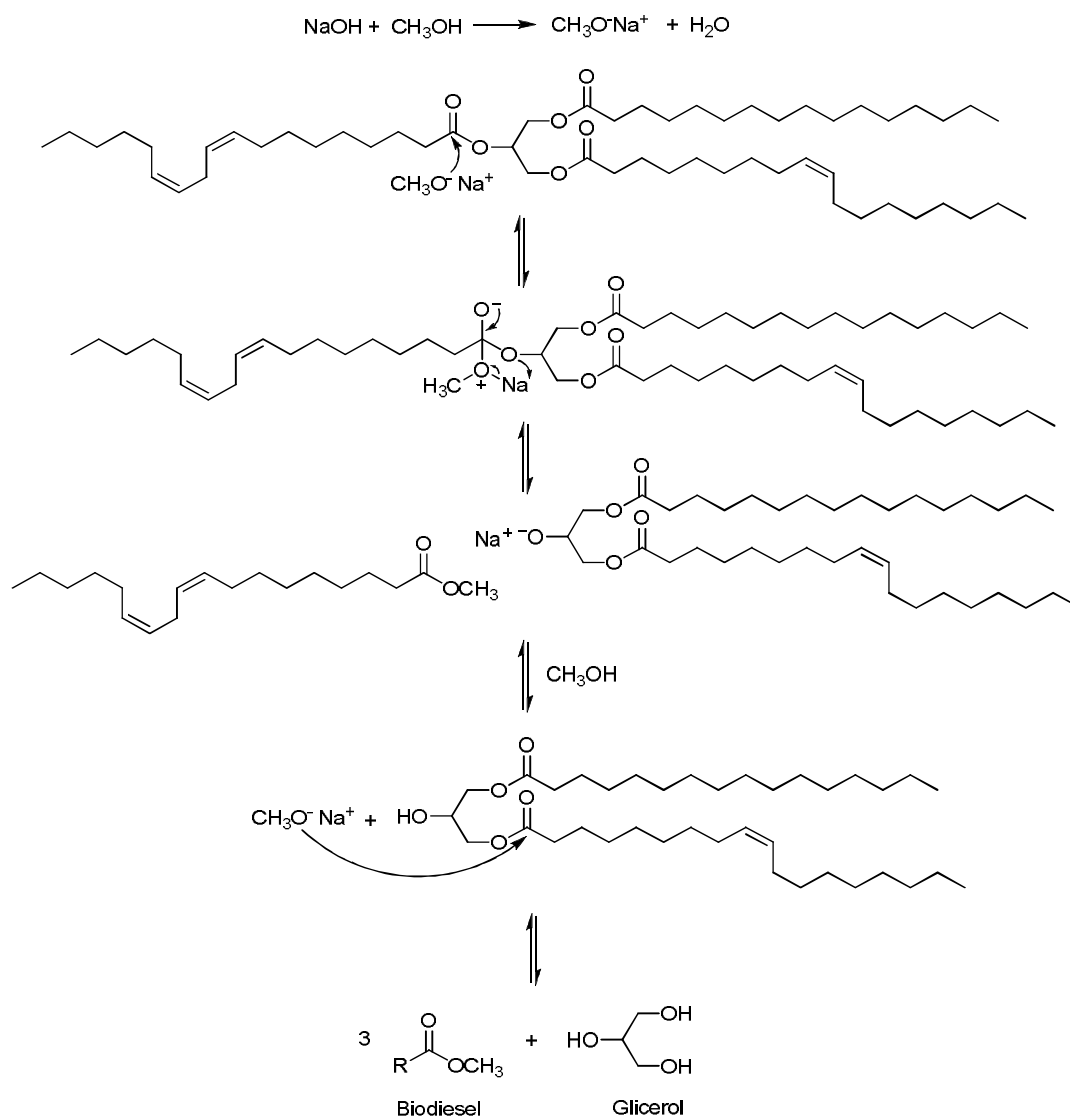


Esquema 3 – Mecanismo de transesterificação com alcóxido metálico.

Alcóxidos metálicos são catalisadores mais reativos, pois atingem rendimentos elevados (98 %) em pouco tempo de reação (30 minutos), mesmo se aplicados em baixas concentrações (0,5 % em mol). Já os hidróxidos de metais alcalinos (NaOH e KOH) são mais baratos, porém menos reativos. No entanto, é uma boa alternativa uma vez que o rendimento é elevado simplesmente aumentando a concentração do catalisador para 1 % em mol.⁴⁷

O mecanismo de transesterificação catalisado com hidróxidos está descrito no **esquema 4**. A primeira etapa envolve o ataque do íon alcóxido na carbonila do

triglicerídeo, tendo como resultado a formação do intermediário tetraédrico. A reação do intermediário com o álcool produz o íon alcóxido na segunda etapa. Na última etapa, o rearranjo do intermediário tetraédrico da origem ao éster e um diglicerídeo.^{3,17}



Esquema 4 – Mecanismo de transesterificação com catálise básica.

Aracil e colaboradores³⁸, estudou o efeito dos catalisadores alcalinos mais comuns na pureza e no rendimento de biodiesel. A matéria prima utilizada foi óleo de girassol e metanol (6:1 razão molar álcool:óleo), 1,0 % catalisador (em relação a

massa de óleo) e 65 °C. A **tabela 4** mostra os resultados obtidos com a variação do catalisador.

Tabela 4 – Efeito do catalisador na pureza e rendimento do biodiesel.

	Catalisador			
	NaOH	KOH	NaOMe	KOMe
Biodiesel pureza (%)	99,71 ± 0,04	99,76 ± 0,05	99,72 ± 0,03	99,52 ± 0,10
Biodiesel Rendimento (%)	86,71 ± 0,28	91,67 ± 0,27	99,33 ± 0,36	98,46 ± 0,16

veja ref. 38

O rendimento de biodiesel foi maior que 98 % para os catalisadores metóxidos, porque as perdas devido a saponificação dos triglicerídeos são mínimas. Entretanto, estes catalisadores são mais caros e também mais difíceis de manipular, uma vez que eles são muito higroscópicos. Já para os hidróxidos o rendimento foi menor, entre 86,7 e 91,6 %. Porém, em todos os casos foi obtido acima de 99 % de pureza.

Em particular, várias etapas, tais como a evaporação do metanol, a remoção dos produtos saponificados, neutralização, concentração, são necessários para recuperar a glicerina como subproduto. Como foi descrito, o processo com catálise alcalina é o método mais empregado na produção de biodiesel visto que altos níveis de conversão biodiesel são obtidos, porém este processo tem vários inconvenientes, incluindo a dificuldade de recuperação do glicerol, a necessidade de várias lavagem com água para remoção do catalisador e o tratamento dessas águas residuais.

A **figura 2** mostra um esquema básico para a produção de biodiesel com catálise alcalina.

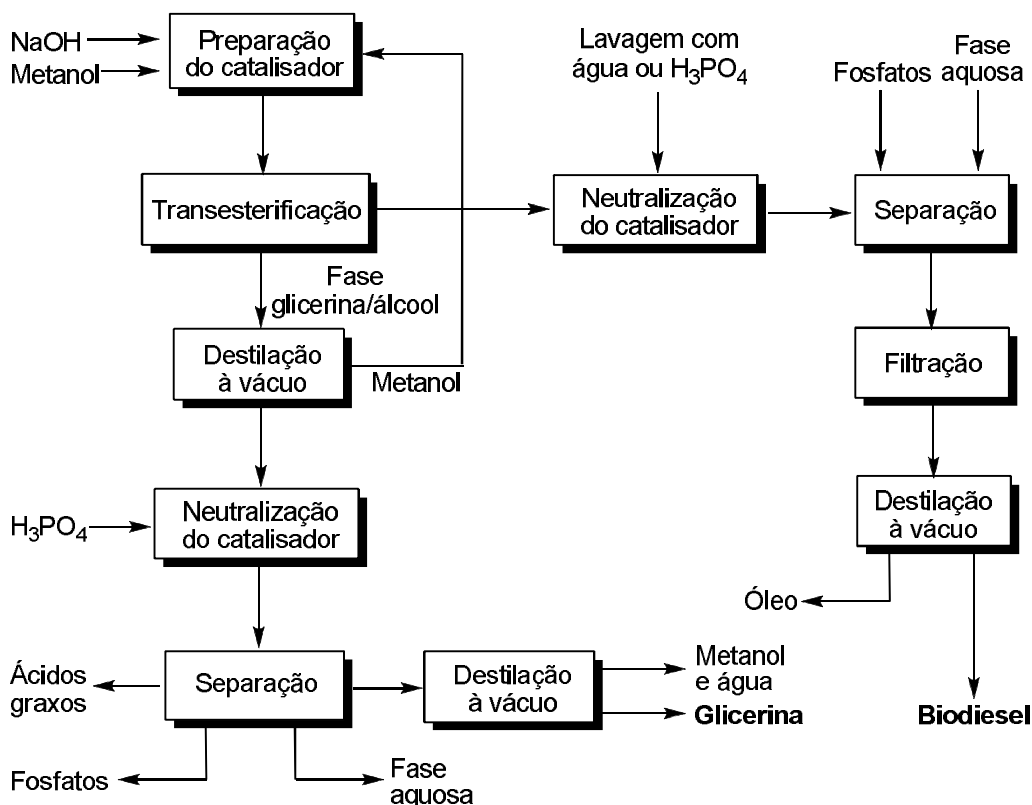


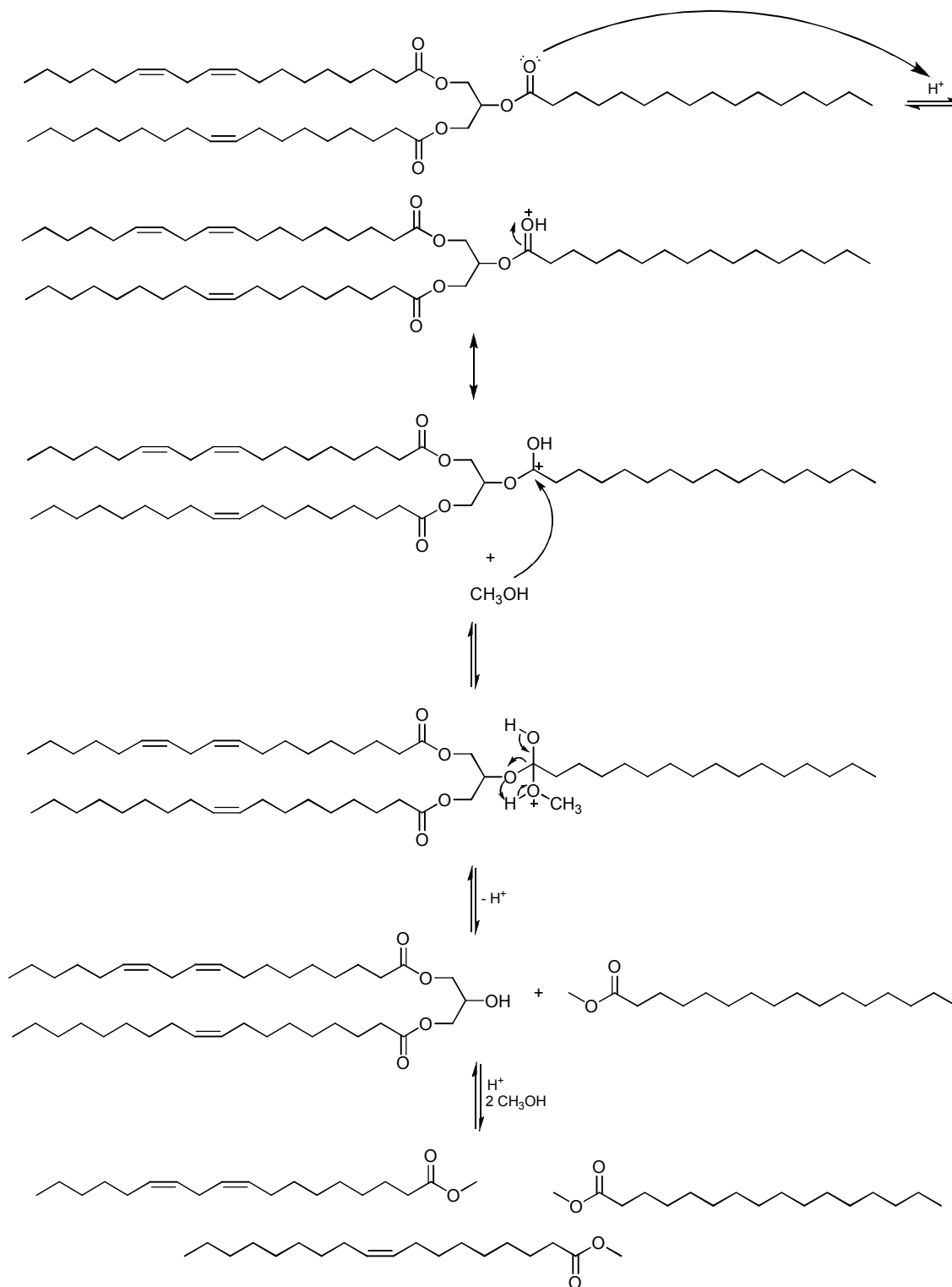
Figura 2 – Processo de produção de biodiesel com catálise alcalina.⁴⁸

2.2.2 Catalise ácida

Uma vantagem da catálise ácida sobre a catálise básica é que seu desempenho na reação de transesterificação não é afetado pela presença de ácidos graxos na matéria prima. Os catalisadores ácidos podem simultaneamente catalisar a esterificação e a transesterificação. Assim, esses catalisadores podem produzir biodiesel diretamente de matérias prima de baixo custo, geralmente associadas a altas concentrações de ácidos graxos.

Segundo Schuchardt e colaboradores¹³, a transesterificação pode ser catalisada por ácidos de Brownsted, preferencialmente ácidos sulfônico e sulfúrico. Obtêm-se rendimentos de alquil ésteres altos, porém, é uma reação muito lenta, normalmente requer temperaturas acima de 100 °C e um tempo de 3 h para completar a conversão.⁴⁹ O mecanismo para transesterificação de óleos vegetais com catálise ácida, para um monoglicerídeo, está descrito no **esquema 5**. A protonação do grupo carbonil do éster para formar o carbocátion, com posterior

ataque nucleofílico do álcool produz o intermediário tetraédrico. O intermediário elimina o glicerol para formar um novo éster e para regenerar o catalisador.



Esquema 5 – Mecanismo de transesterificação com catálise ácida.

A **figura 3** mostra o processo simplificado para produção de biodiesel com catálise ácida.

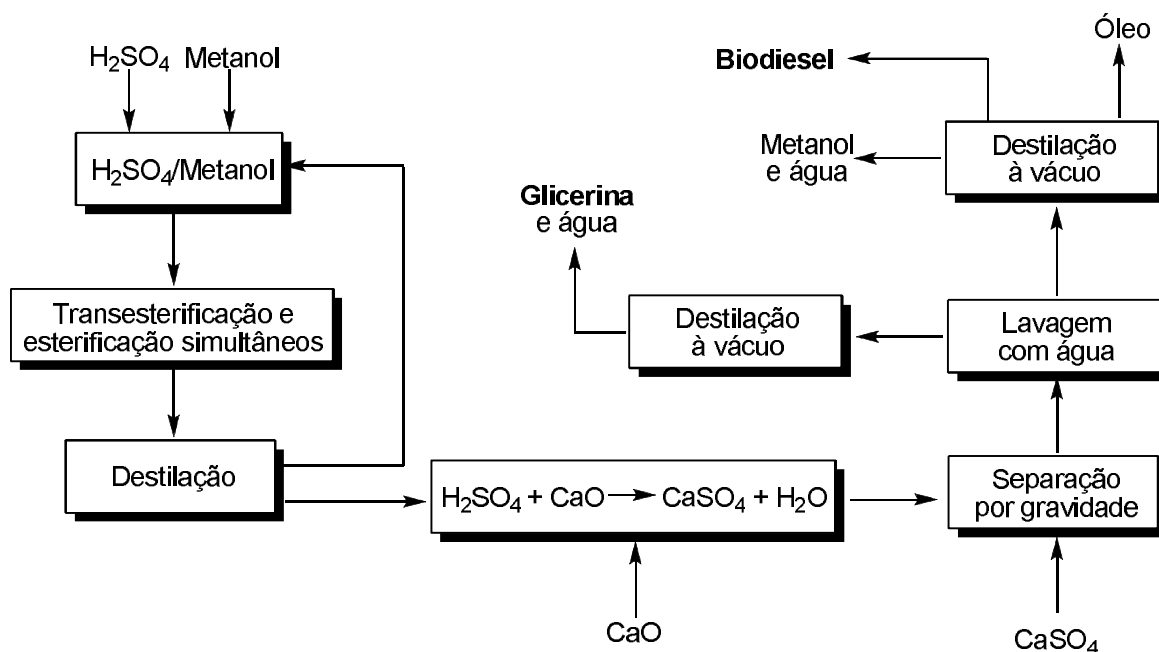


Figura 3 – Processo de produção de biodiesel com catálise ácida.

Dois fatores devem ser considerados durante a otimização do processo. Primeiro, o aumento da razão molar de álcool:óleo aumenta também a recuperação de álcool e os custos da separação dos produtos. Segundo, as conversões são maiores e mais rápidas a altas concentrações de álcool. Para ajudar a identificar uma ótima concentração álcool:óleo^{27,26}, estudou como a razão molar do reagente afeta o rendimento do produto na transesterificação de óleo de soja com ácido sulfúrico por cinco diferentes razões molares, de 3,3:1 a 30:1 (álcool:óleo). Seus resultados indicaram que a formação de éster aumentou com o aumento da razão molar, atingindo 98,4 % para a maior razão molar utilizada, 30:1.

A **tabela 5** apresenta as melhores condições reacionais para obtenção do biodiesel com catálise ácida.

Tabela 5 – Condições reacionais para síntese de biodiesel usando catalisadores ácidos

Matéria prima	Mistura de triglicerídeos com alto teor de ácidos graxos (>4%). Óleos residuais e álcool de cadeia curta (anidro)
Razão molar álcool:óleo	30:1
Temperatura	80–100 °C
Tempo	3–4h
Pressão	4 bar
Catalisador	H ₂ SO ₄ (mais comum)
Concentração do catalisador (com base na massa de óleo)	1,0–2,0%
Conversões ≥ 97% após 4h de reação	

veja ref. 13 e 38.

É necessário que a reação se processe em altas temperaturas e pressões moderadas para que se obtenham altas taxas de conversão mais rapidamente. Segundo Freedman e colaboradores⁸, o aumento da temperatura apresentou um efeito significativo na conversão completa dos triglicerídeos, exigindo apenas 3 horas a 117 °C, enquanto que a 77 °C foram necessárias 20 horas para obter a mesma taxa de conversão.⁵⁰ Em altas temperaturas, diminui o grau de separação das fases e melhora a miscibilidade, levando a redução dos tempos reacionais.

2.3 Álcoois utilizados para a produção de biodiesel

Uma das variáveis mais importantes que afeta o rendimento dos ésteres é a quantidade de álcool. A estequiometria da reação de transesterificação requer três mols de álcool para cada mol de triglicerídeo. Como a transesterificação é uma reação de equilíbrio, um excesso de álcool é necessário para deslocar a reação para os produtos. Para máxima conversão de ésteres, geralmente é utilizada uma razão molar de 6:1 álcool:óleo. Porém, a alta concentração de álcool em relação ao óleo interfere na separação da glicerina, pois há um aumento na sua solubilidade. Essa solubilidade faz com que o equilíbrio da reação se desloque para a esquerda, diminuindo o rendimento de ésteres.

Enciner e colaboradores⁵¹, estudou a razão molar álcool:óleo (3:1 a 15:1) na transesterificação do óleo de *Cynara cardunculus* L. com etanol e catálise básica. Os melhores rendimentos de ésteres estão entre a razão molar 9:1 e 12:1. Para razões molares menores que 6:1, a reação é incompleta. Enquanto que para uma razão molar de 15:1 a separação da glicerina é dificultada, o que diminui o rendimento de ésteres.

A reação com o uso de catalisadores alcalinos para formação de ésteres etílicos é mais dificultada quando comparado à formação dos ésteres metílicos, devido a formação de emulsões estáveis durante a etanolise. Metanol e etanol não são miscíveis no óleo a temperatura ambiente, com isso é necessária agitação mecânica para aumentar a transferência de massa. Durante a reação, normalmente são formadas emulsões. No caso da metanolises, essas emulsões são facilmente separadas e há formação estável das fases biodiesel e glicerina. A etanolise, forma emulsões mais estáveis dificultando a purificação dos ésteres.⁵² A emulsão é causada, em parte, pela formação dos intermediários monoglicérido e diglicéridos.

No processo de alcóolise, o catalisador, hidróxido de sódio ou potássio é dissolvido no álcool, o qual é posteriormente adicionado ao triglicérido. Quando as concentrações destes intermediários alcançam níveis elevados, forma emulsões. A parte apolar do etanol é maior em relação ao metanol, o que garante uma maior estabilidade das emulsões. Porém, a concentração de monoglicérido e diglicéridos é baixa, tornando as emulsões instáveis. Isto enfatiza a necessidade da reação ser mais completa possível, reduzindo as concentrações de mono e diglicéridos.

Para a produção de biodiesel são utilizados álcoois de cadeia curta, tais como metanol, etanol, propanol e butanol. O metanol é o álcool mais utilizado devido a seu baixo custo e suas propriedades químicas e físicas, porém ele é um subproduto do petróleo e altamente tóxico. O Brasil importa o metanol enquanto que o etanol é produzido em larga escala. O etanol é vantajoso por ser atóxico e obtido através da biomassa, sendo totalmente independente do petróleo, produzindo um biodiesel totalmente de fontes renováveis.^{53,54}

2.3.1. Metanólise

As condições reacionais clássicas descritas por Freedman e colaboradores⁸ para a metanólise de óleos vegetais ou gorduras animais são 6:1 mol/mol (metanol: TG), 0,5 % catalisador alcalino em relação ao TG, 600 rpm, temperatura de 60 °C e 1 h de reação para produzir ésteres metílicos de ácidos graxos e glicerol. Uma série de estudos tem descrito melhores condições para a produção de ésteres metílicos. Os parâmetros que normalmente são otimizados para produzir um biodiesel na norma incluem o tipo e a quantidade de catalisador, tempo e temperatura reacional, quantidade de álcool e/ou intensidade de agitação. A **tabela 6** mostra alguns exemplos da otimização das condições reacionais para produção de biodiesel metílico para diferentes oleaginosas.

Tabela 6 – Exemplos da otimização das condições reacionais para produção de biodiesel com diferentes oleaginosas.

Matéria prima	Catalisador (%)	T (°C)	MeOH:Óleo (mol/mol)	Agitação (rpm)	Tempo (min)	Rend. (%)	Ref.
Canola	KOH 1,0	65	6:1	600	120	96,0	36
Girassol	NaOH 1,0	60	6:1	600	120	97,1	55
Cártamo	NaOCH ₃ 1,0	60	6:1	600	120	98,0	56
Pinhão Manso	KOH 0,55	60	5:1	---	24	99,0	57
Óleo de fritura	NaOH 1,1	60	7:1	600	20	88,8	38
Canola	NaOH 1,0	40	6:1	600	60	93,5	38
Algodão	KOH 1,07	25	20:1	600	30	98,0	58

Segundo Freedman e colaboradores⁸ a transesterificação com metanol acontece em sistema bifásico, resultado da baixa solubilidade do triglicerídeo no metanol. No começo da reação, o catalisador alcalino é dissolvido em metanol, diminuindo o contato com a fase do óleo na ausência de agitação. A intensidade da agitação transporta o triglicerídeo para o metanol que rapidamente se transforma em ésteres metílicos e glicerina.

A velocidade da produção de ésteres metílico é controlada pelas limitações de transferência de massa, o que resulta em um maior tempo para a conversão dos ésteres.⁸ A formação de monoglicerídeos e diglicerídeos durante a transesterificação, auxilia na mistura do óleo com o metanol. Após a reação, o sistema continua bifásico, em uma fase os ésteres metílicos e em outra o glicerol. O catalisador alcalino é preferencialmente solúvel em glicerol fica no fundo do balão reacional, o que retarda o andamento da reação.

A adição de co-solventes como tetrahidrofurano (THF) na metanólise, acelera o processo de produção de ésteres, devido a formação de uma mistura monofásica.^{59,60} Porém, a razão molar metanol:óleo aumenta para 25:1, o que resulta em um excesso de solvente que será removido durante a etapa de purificação. Outros procedimentos utilizados para acelerar a metanólise são microondas⁶¹ e ultrasom⁶².

2.3.2 Etanólise

As condições clássicas para etanólise de óleos vegetais ou gorduras animais, semelhante as utilizadas para metanólise, com exceção da temperatura, utilizam uma razão molar de etanol em relação ao TG de 6:1, 0,5 % de catalisador (em relação ao TG), 600 rpm, temperatura reacional de 75 °C e 1 h para produção de ésteres etílicos e glicerol.¹⁷ Várias oleaginosas são utilizadas na produção de ésteres etílicos.

Um exemplo é a etanólise do óleo bruto de *Raphanus sativus*⁶³, no qual 0,60 % de NaOH, 11,7:1 razão molar etanol:álcool, 38 °C e 1h, corresponde a 99,1 % de rendimento. A temperatura reacional e a quantidade de etanol variam consideravelmente com as condições iniciais descritas por Freedman.

A etanólise ocorre mais lentamente do que a metanólise devido a maior reatividade do ânion metóxido em relação ao etóxido. Com o aumento na cadeia carbônica dos ânions alcóxidos, uma diminuição correspondente na nucleofilicidade ocorre, resultando em uma redução na reatividade do etóxido em relação ao metóxido.⁶⁴ Um exemplo é a transesterificação do óleo de canola (a 25 °C) com uma mistura de 1:1 etanol e metanol (com razão molar de álcool ao óleo 6:1) que resulta em 50 % de ésteres metílicos a mais que ésteres etílicos, indicando a preferência na formação de ésteres metílicos.⁵⁸

Outro exemplo é a transesterificação do óleo de canola a 25 °C com uma mistura de 1:1 etanol e metanol, resultando em éster metílico para cada éster etílico uma concentração de 1,3:1.⁶⁵

Os resultados acima indicam a preferência para formação dos ésteres metílicos a temperatura ambiente, com o aumento da temperatura essa preferência diminui. Embora a formação de ésteres etílicos seja comparativamente menor, o rendimento com metanol é maior devido a solubilidade do triglicerídeo em uma mistura de metanol e etanol, resultando em uma redução nas limitações da transferência de massa.

Por exemplo, a transesterificação assistida por ultrassom do óleo de *Melia azedarach* com metanol é completa em 40 minutos enquanto que com etanol é completa após 20 minutos.⁶¹

A produção de ésteres etílicos catalisada por bases é mais complexa que a de ésteres metílicos. Especificadamente, a produção de emulsões estáveis durante a etanólise é mais problemática durante a etapa de purificação. No caso da metanólise, essas emulsões são facilmente separadas enquanto que na etanólise essas emulsões são muito mais estáveis e complicam severamente a separação e purificação do biodiesel.

3. OBJETIVOS

3.1 Objetivo geral

Este trabalho tem como objetivo estudar o efeito da adição on pot de H_2SO_4 no processo de produção de biodiesel etílico e metílico por transesterificação alcalina do óleo de girassol para obter uma melhor separação do biodiesel de seus co-produtos.

3.2 Objetivos específicos

- Aplicar o processo de transesterificação alcalina (NaOH, KOH) para obtenção de um biodiesel com melhores rendimentos;
- Estudar a adição on pot de ácido sulfúrico para obter uma melhor separação das fases biodiesel/glicerina após a transesterificação;
- Estudar a esterificação dos ácidos graxos, remanescentes no biodiesel após o processo;
- Avaliar as diferenças entre metanol e etanol para a produção de biodiesel de girassol;
- Obter co-produtos de qualidade para que possam ser aproveitados;
- Produzir o biodiesel nos padrões da ANP;
- Reduzir a geração de efluentes.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Inicialmente a produção dos ésteres etílicos de ácidos graxos a partir do óleo de girassol foi realizada utilizando o método convencional (**Figura 4**), relação molar álcool:óleo de 6:1, 1 % do catalisador NaOH em relação ao triglicerídeo, a temperatura de 60 °C por 1 h. No entanto, esse método não apresentou uma separação eficiente das fases biodiesel/glicerina e os produtos obtidos foram de baixa qualidade (**Tabela 7**). Por ser um processo com catálise básica, no qual ocorre à produção de sabão, necessita-se de várias lavagens (no mínimo cinco vezes) para remover essa e outras impurezas do biodiesel, o que diminui significativamente o rendimento de biodiesel e aumenta a quantidade de efluente.

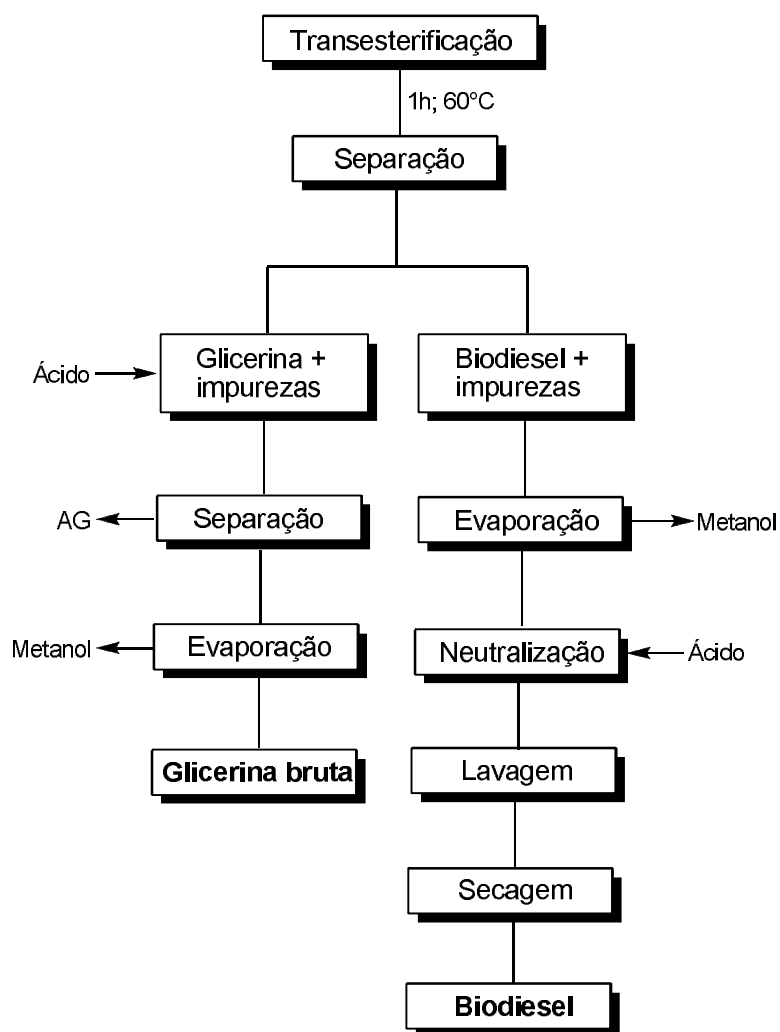


Figura 4 – Processo convencional para a produção de biodiesel.

A tabela abaixo (**Tabela 7**) mostra a média dos resultados obtidos no processo convencional para a produção de biodiesel metílico de girassol, para o biodiesel etílico não houve separação.

Tabela 7 – Rendimentos de biodiesel e glicerina utilizando o método convencional

Entrada	Álcool	Catalisador	Rendimento		IA (mg/g)
			Biodiesel (g)	Glicerina (g)	
1	Metanol	NaOH	84,03	19,23	0,24
2	Metanol	NaOH	87,72	18,64	0,20
3*	Etanol	NaOH	----	----	----

* Não houve separação biodiesel/glicerina.

Como a formação de sabão pode ser a maior responsável pela ineficiente separação das fases, foi estudada a adição *on pot* de ácido sulfúrico após a etapa de transesterificação com objetivo de eliminar o sabão formado no meio reacional. Com essa acidulação, todo sabão que seria removido por lavagem no processo convencional foi convertido a ácidos graxos livres, o que diminuiu a quantidade de efluente gerado. Após foi realizada a esterificação destes ácidos graxos para a obtenção de biodiesel. Este processo foi bem sucedido na produção do biodiesel de mamona.⁶⁶

A produção de ésteres etílicos e metílicos com óleo de girassol foi investigada na presença de catalisadores alcalinos de acordo com o **esquema 6**.

O fluxograma (**figura 5**) apresenta o processo de transesterificação alcalina (1) seguido da adição *on pot* de H₂SO₄ e esterificação para a produção de ésteres etílicos de ácidos graxos do óleo de girassol.

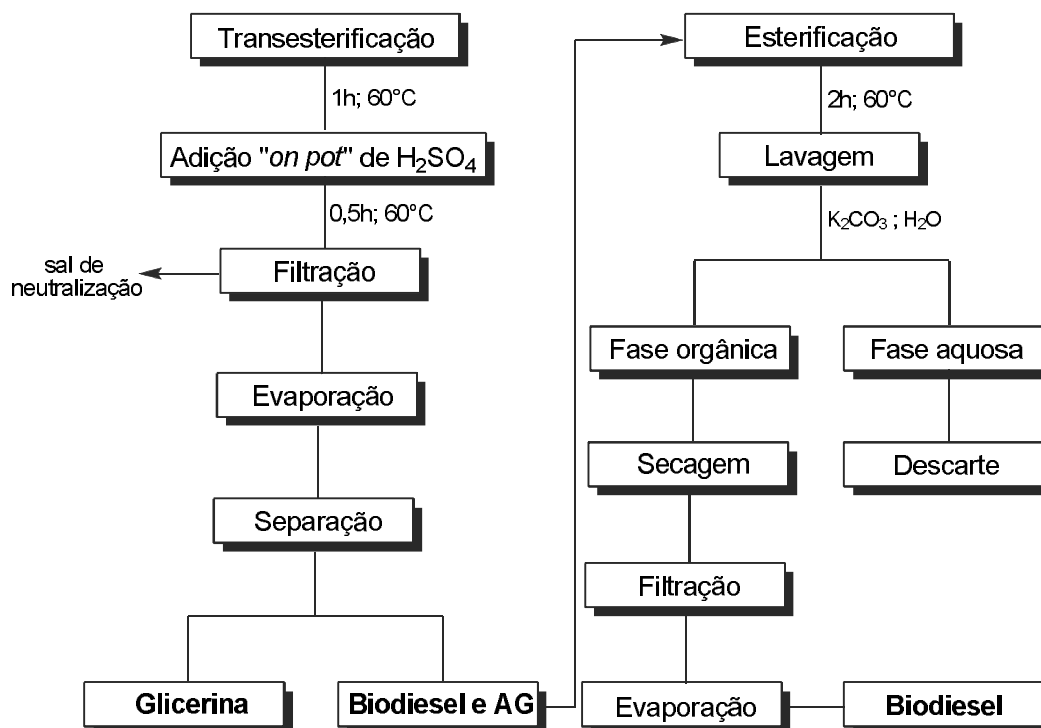
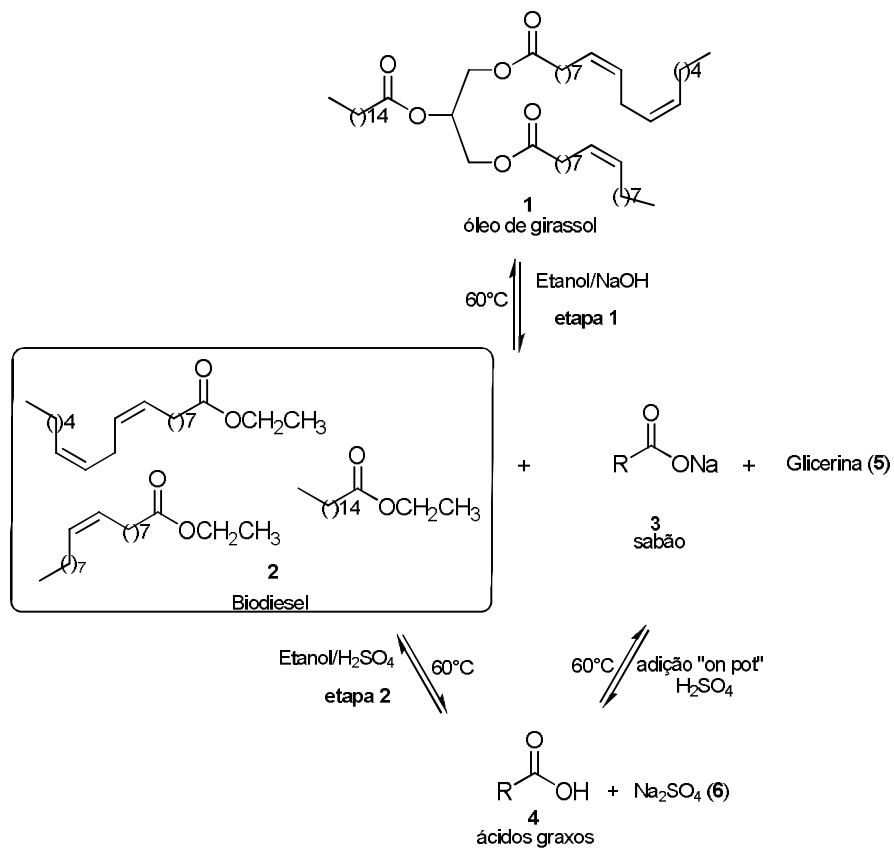


Figura 5 – Processo desenvolvido no Laboratório Kolbe para a produção de biodiesel de girassol.



Esquema 6 – Produção de ésteres etílicos utilizando o processo de adição on pot de H_2SO_4 .

A **Figura 6** mostra a diferença entre os dois processos, o convencional (à direita) produz um biodiesel turvo e uma glicerina laranja, devido à presença de resíduos de sabão e catalisador enquanto que o biodiesel desenvolvido em nosso laboratório (à esquerda) é mais límpido e a glicerina incolor, isto ocorre após a adição on pot de H_2SO_4 que neutraliza o sabão e o catalisador presente no meio reacional melhorando a separação das fases.



Figura 6 – Diferença entre o desenvolvido pelo laboratório Kolbe de Síntese Orgânica (LKSO) e o processo convencional.

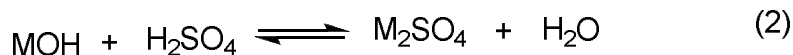
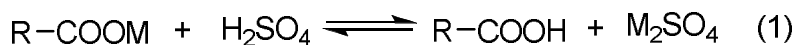
De acordo com o **esquema 6** foram calculados os rendimentos teóricos de biodiesel, glicerina e sal para o processo utilizando metanol e etanol com diferentes tipos e quantidades de catalisadores (**Tabela 8**). Com base no perfil graxo a massa molecular foi de 878,58 g/mol, calculada a partir da regra de Kay (ver procedimento experimental, pg. 46).

Tabela 8 – Rendimento teórico de biodiesel, glicerina e sal para o processo utilizando diferentes tipos e quantidades de catalisadores.

Álcool	Catalisador		Biodiesel (g)	Glicerina (g)	Sal (g)
	Tipo	% p/p			
Metanol	KOH	1,0	99,09	10,47	1,55
		1,5			2,32
		2,0			3,10
	NaOH	1,0			1,78
		1,5			2,66
		2,0			3,55
Etanol	KOH	1,0	103,87	10,47	1,55
		1,5			2,32
		2,0			3,10
	NaOH	1,0			1,78
		1,5			2,66
		2,0			3,55

Para avaliar o processo de transesterificação com catálise básica (KOH ou NaOH) (**esquema 6**) do óleo de girassol as reações foram realizadas a 60 °C por 1h com concentração molar álcool:óleo de 6:1 e catalisador alcalino de 1, 1,5 e 2 % em relação a massa de óleo. Ao término da reação é feita a adição on pot de H₂SO₄ que auxiliou na separação das fases. A mistura foi separada por gravidade através de funil de decantação. A separação foi observada imediatamente, porém, para um melhor resultado essa separação ocorreu durante 5h (veja **figura 6**, pg. 27).

Após a adição de H₂SO₄ ocorreu a formação de ácido graxo e sal (Na₂SO₄ ou K₂SO₄) no meio reacional (**esquema 7**).



R= cadeia do ácido graxo

M= Na ou K

Esquema 7 – Reação de formação de ácido graxo (reação 1) e reação de neutralização do catalisador (reação 2).

Durante o processo de transesterificação com catálise básica ocorre a reação paralela de saponificação do óleo de girassol. Essa reação produz sabão diminuindo

o rendimento de ésteres, além de interferir na etapa de separação. Com a adição *on pot* de ácido sulfúrico na reação, o sabão é neutralizado, levando a formação de ácido graxo livre e de sulfato de sódio ou potássio. Os rendimentos experimentais de ésteres, glicerina e sal são mostrados na **tabela 9**.

Neste caso o índice de acidez do biodiesel aumentou em relação ao índice de acidez inicial de 0,35 mg KOH/g do óleo de girassol devido ao processo de formação de ácidos graxos após a neutralização do sabão formado proveniente da reação de saponificação

Através deste protocolo experimental foi possível calcular a quantidade de sabão formado no meio reacional.

A **tabela 9** apresenta um planejamento experimental onde as variáveis selecionadas para a transesterificação foram: a diferença de reatividade entre metanol e etanol, a concentração de catalisador e a diferença de reatividade entre hidróxidos de sódio e potássio.

Tabela 9 – Processo de transesterificação utilizando catálise alcalina (etapa 1). Rendimentos e conteúdo de ácidos graxos livres após adição de ácido sulfúrico.

Entrada	Álcool	Catalisador	Catalisador % (p/p)	Rendimento			IA (mg/g)	Sabão* (%)
				Biodiesel + AG (g)	Glicerina (g)	Sal (g)		
1	Metanol	KOH	1,0	99,01	10,55	1,69	3,58	1,80
2	Metanol	KOH	1,5	95,34	9,73	2,08	5,23	2,63
3	Metanol	KOH	2,0	102,54	9,80	2,38	12,82	6,45
4	Metanol	NaOH	1,0	98,46	9,80	2,90	6,80	3,42
5	Metanol	NaOH	1,5	99,82	10,36	2,56	12,08	6,08
6	Metanol	NaOH	2,0	99,79	9,53	4,21	20,37	10,25
7	Etanol	KOH	1,0	109,89	6,31	1,62	7,84	3,94
8	Etanol	KOH	1,5	109,20	7,09	2,66	11,48	5,78
9	Etanol	KOH	2,0	102,12	8,42	3,26	16,86	8,48
10	Etanol	NaOH	1,0	107,33	8,68	2,05	10,73	5,40
11	Etanol	NaOH	1,5	107,93	8,93	2,78	15,14	7,41
12	Etanol	NaOH	2,0	109,73	7,67	3,24	21,20	10,66

*Assumindo que a %sabão = %AGL. Ácidos graxos livres, expressos em ácido oléico, foi calculado por %AGL = 0,503xIA.

De acordo com a **tabela 9** foram realizados testes com dois tipos de álcoois e catalisadores básicos (KOH e NaOH) para investigar a melhor separação das fases e a quantidade de sabão formado no processo de transesterificação. Neste caso, não foram encontrados na literatura trabalhos com dados referentes ao estudo comparativo sobre a saponificação. Através da determinação do índice de acidez da mistura (biodiesel + ácido graxo), foi possível calcular a quantidade de sabão formado no processo.

Como esperado o tipo de álcool influenciou na reação de transesterificação. O metanol é mais ácido que o etanol, com isso a formação de métoxido foi maior e conseqüentemente a produção de biodiesel metílico também foi. Visto que quanto menor a produção de sabão maior será a de biodiesel, podemos observar na (**tabela 9**, entradas 1- 6) que a produção de sabão foi menor quando utilizou-se metanol, o que comprova maior reatividade deste álcool.

O tipo de catalisador também tem efeito na transesterificação. O hidróxido de potássio, por ser mais reativo, apresentou os melhores resultados que os observados com a utilização de hidróxido de sódio. Isso pode ser constatado com o índice de acidez, menor em todos os casos em que KOH foi utilizado.

Entretanto o aumento na concentração de catalisador no processo produziu um efeito mais acentuado na reação de saponificação do que na transesterificação.

As reações catalisadas com 1,5 % formaram mais sabão, pois após neutralização dos mesmos pela adição *on pot* do ácido sulfúrico concentrado constata-se uma formação maior de ácidos graxos que nas reações catalisadas com 1 % de catalisador. As reações que utilizam 2 % de catalisador apresentam maior seletividade para a reação de saponificação. Em todos os casos foi observado uma menor quantidade de sabão formado com o uso de KOH.

Os resultados observados para as reações que envolvem metanol e 1 % hidróxido de potássio (**Tabela 9**, entrada 1) tendem a ser mais favorecidos visto que a produção de sabão foi menor. Já as reações com etanol e 2 % hidróxido de sódio (**Tabela 9**, entrada 12) foi menos favorecida.

O catalisador exerce maior efeito na transesterificação do que o álcool visto que nas reações que utilizam etanol e KOH (**Tabela 9**, entrada 7) a formação de sabão foi menor quando comparada com as que utilizam metanol e NaOH (**Tabela 9**, entrada 4).

Devido a presença dos ácidos graxos na mistura reacional, obtidos ao final da primeira etapa, foi realizada a esterificação destes para aumentar a conversão de biodiesel no processo e consequentemente diminuir a acidez deste.

As variáveis selecionadas para estudar a esterificação foram: a acidez inicial da mistura, a relação molar do álcool:AG, a diferença de reatividade entre metanol e etanol e a concentração de catalisador.

Para avaliar a esterificação dos ácidos graxos livres, as reações foram realizadas a 60 °C por 2 h com concentração molar álcool:AG 60:1 e 80:1 e catalisador ácido a 5 e 10 % (com relação a massa de ácido graxo). Este estudo foi baseado no trabalho de Martín e colaboradores que estudou a esterificação dos ácidos graxos presentes no óleo de girassol.⁶⁷

Neste caso, foi tomado como parâmetro o índice de acidez inicial (IA_0) determinado na etapa 1 (transesterificação, ver **tabela 9**) e medido o índice de acidez final (IA_f) para calcular a conversão.

Após o término da reação, os ésteres foram purificados por lavagem com carbonato de potássio e água para remoção de catalisador e álcool, secos e estocados para posterior análise.

As conversões observadas na esterificação dos ácidos graxos livres presentes na mistura de biodiesel, proveniente da etapa 1, estão apresentados na **tabela 10**.

Tabela 10 – Resultados da esterificação dos ácidos graxos livres no biodiesel (etapa 2).

Entrada	IA ₀ (mg/g)	Álcool:AG (mol/mol)	Catalisador (%)	Álcool	IA _f (mg/g)	Conversão* (%)
1		60:1	5		0,26	92,74
2		60:1	10		0,26	92,74
3	3,58	80:1	5	Metanol	0,18	94,97
4		80:1	10		0,09	97,48
5		60:1	5		0,64	87,76
6	5,23	60:1	10	Metanol	0,75	85,66
7		80:1	5		0,85	83,75
8		80:1	10		0,92	82,41
9		60:1	5		1,01	92,12
10	12,82	60:1	10	Metanol	1,29	89,94
11		80:1	5		1,32	89,70
12		80:1	10		1,80	85,96
13		60:1	5		0,34	95,00
14	6,80	60:1	10	Metanol	0,46	93,23
15		80:1	5		0,28	95,88
16		80:1	10		0,19	97,20
17		60:1	5		0,92	85,68
18	12,08	60:1	10	Metanol	1,11	86,34
19		80:1	5		0,94	82,63
20		80:1	10		0,74	86,26
21		60:1	5		1,31	93,56
22	20,37	60:1	10	Metanol	0,90	95,58
23		80:1	5		1,01	95,04
24		80:1	10		0,97	95,24
25		60:1	5		0,95	87,88
26	7,84	60:1	10	Etanol	0,46	94,13
27		80:1	5		0,23	97,07
28		80:1	10		0,57	92,73
29		60:1	5		1,02	91,28
30	11,48	60:1	10	Etanol	1,30	88,67
31		80:1	5		1,36	88,15
32		80:1	10		1,10	90,42
33		60:1	5		1,72	89,80
34	16,86	60:1	10	Etanol	1,89	88,97
35		80:1	5		1,96	88,37
36		80:1	10		2,36	86,00
37		60:1	5		1,77	83,50
38	10,73	60:1	10	Etanol	1,87	82,57
39		80:1	5		1,91	82,20
40		80:1	10		1,97	81,64
41		60:1	5		2,63	82,63
42	15,14	60:1	10	Etanol	2,84	81,24
43		80:1	5		2,78	81,64
44		80:1	10		2,50	83,49
45		60:1	5		2,18	89,72
46	21,20	60:1	10	Etanol	2,38	88,77
47		80:1	5		2,10	90,09
48		80:1	10		2,09	90,14

*Conversão= $100 \times (IA_0 - IA_f) / IA_0$

Foram observadas conversões que variam de 81,24 – 97,48 %. Não foi observado efeito significativo nos percentuais de conversão em relação a aumento da concentração do catalisador ou da razão molar álcool:AG.

Com o processo de esterificação houve uma redução significativa do índice de acidez, foram obtidos vários resultados coerentes com os limites exigidos pelas normas da ANP de 0,5 mg KOH/g amostra (**Tabela 10**, entradas 1, 2, 3, 4, 13, 14, 15, 16, 26, 27).

O biodiesel obtido foi analisado qualitativamente através de cromatografia gasosa, o que permitiu identificar os principais ésteres, com base nos padrões injetados no GC/FID. O biodiesel de óleo de girassol foi composto de 5,81 % de ácido palmítico (C16:0 em 3'89"), 2,91 % de ácido esteárico (18:0 em 6'20"), 32,54 % de ácido oléico (18:1 em 6'60") e 58,18 % de ácido linoléico (18:2 em 7'47"), apresentados nas **figuras 7 e 8**.

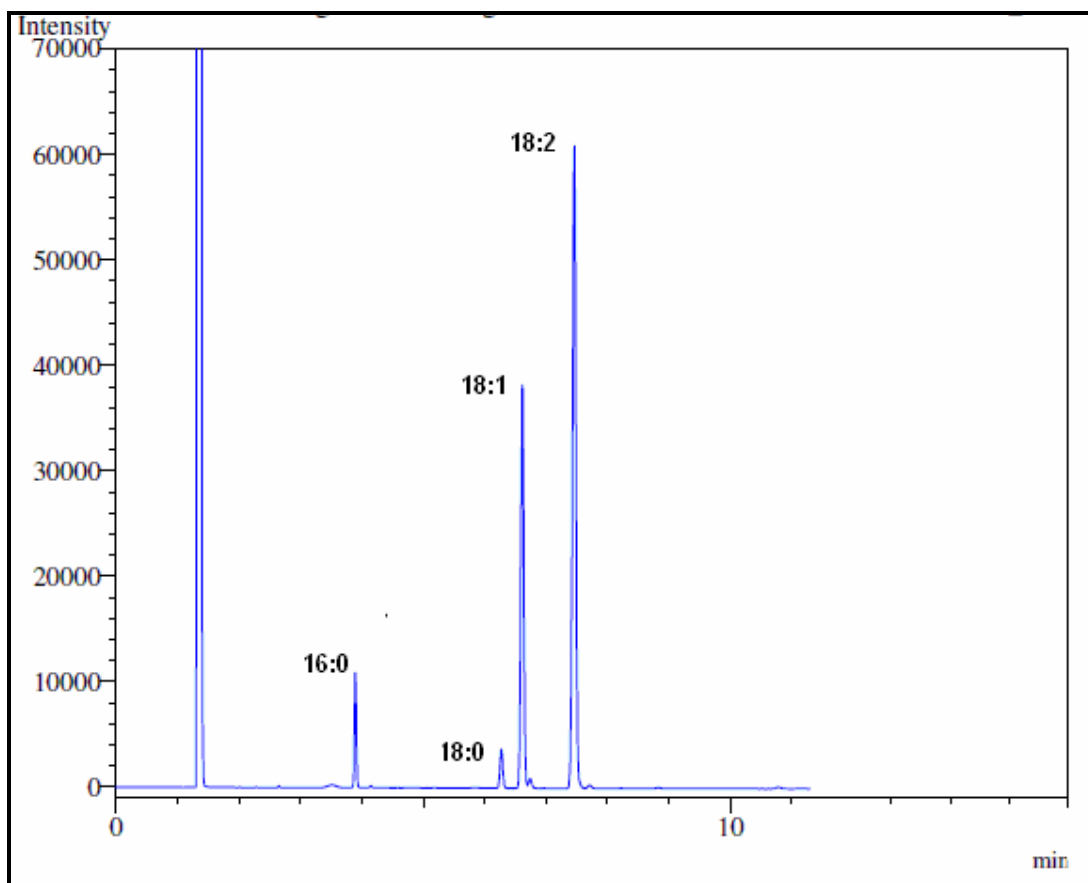


Figura 7 – Cromatograma com os principais ácidos graxos presentes no biodiesel metílico de girassol.

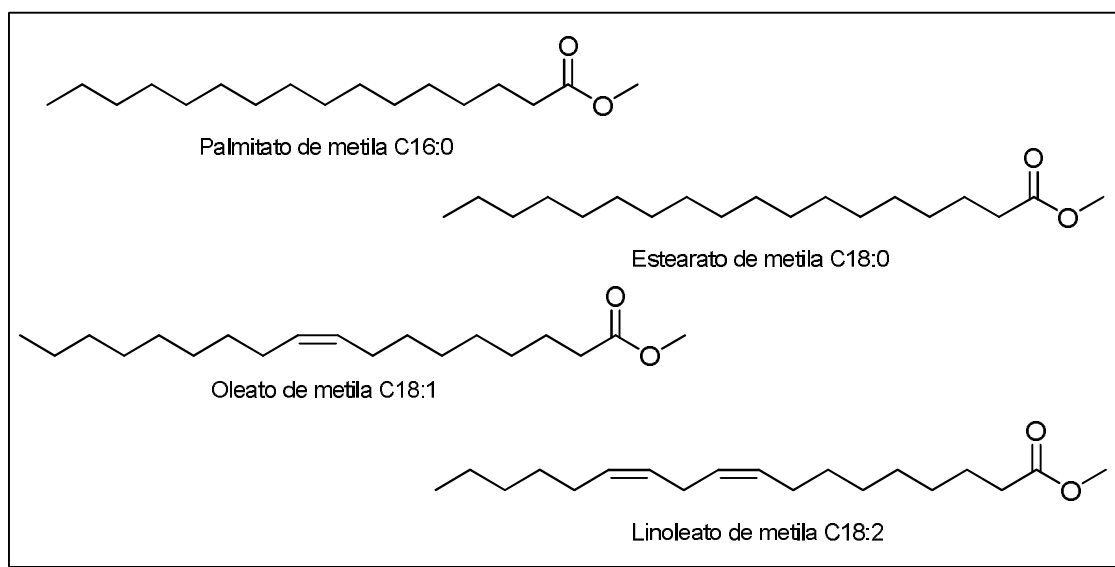


Figura 8 – Principais ésteres metílicos presentes no biodiesel de girassol.

As **figuras 9 e 10** apresentam a análise cromatográfica do teor de mono-, di- e triglicerídeos e glicerina livre após o processo de esterificação do biodiesel etílico e metílico de girassol. Essa análise foi realizada seguindo as normas EN 14105 e ASTM D6584. A **tabela 11** apresenta as porcentagens mássicas obtidas.

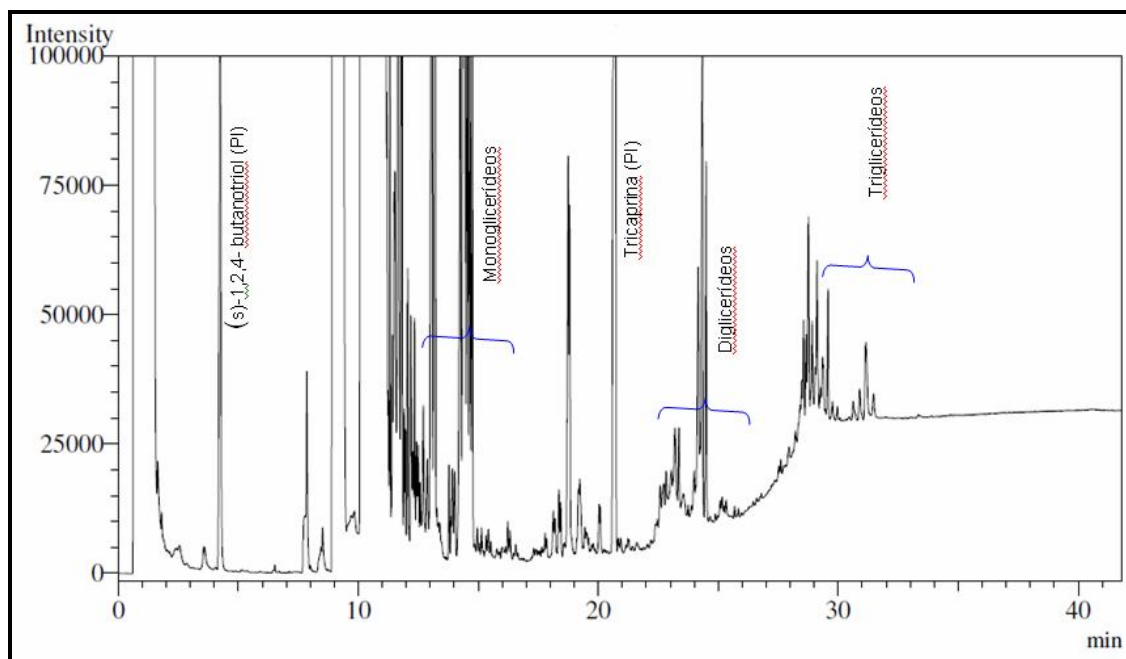


Figura 9 – Análise cromatográfica de mono-, di- e triglicerídeos do biodiesel etílico de girassol.

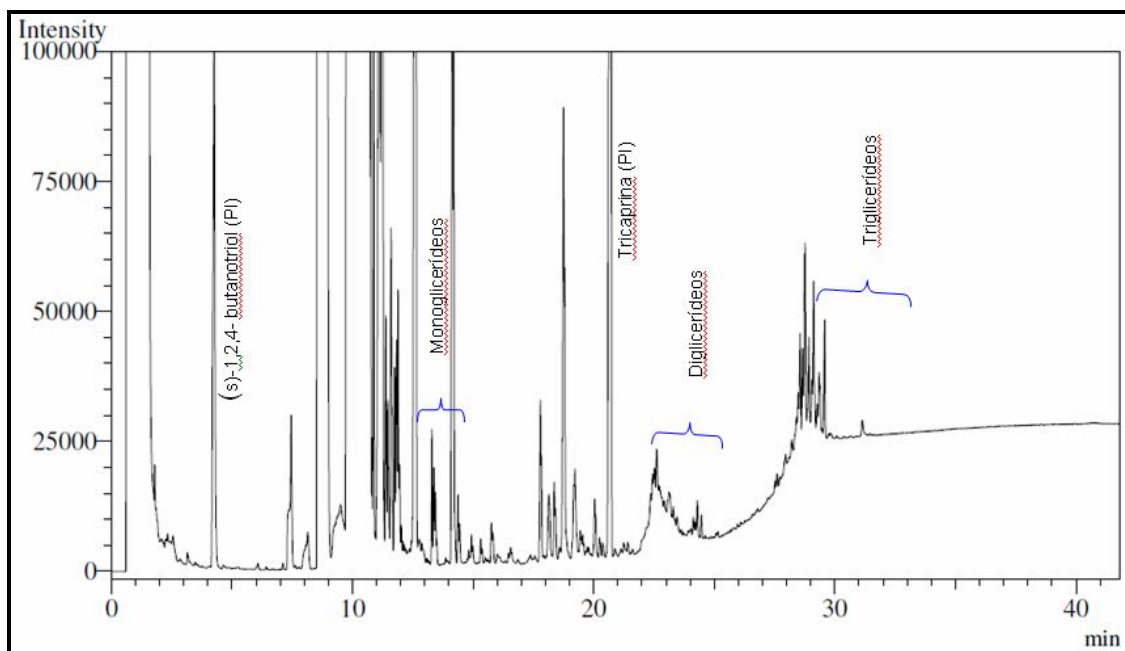


Figura 10 – Análise cromatográfica de mono-, di- e triglicerídeos do biodiesel metílico de girassol.

Tabela 11 – Análise de glicerina livre e total no biodiesel etílico e metílico de girassol, resultados expressos em % massa.

Amostra	mono-	di-	tri-	Glicerina livre	Glicerina total	ANP*	
						Glicerina livre	Glicerina total
Biodiesel Metílico	0,061	0,026	0,005	<0,005	0,093	0,020	0,250
Biodiesel Etílico	0,130	0,082	0,013	<0,005	0,225		

*Resolução n°7 ANP/março 2008.

De acordo com os resultados apresentados para biodiesel metílico e etílico as concentrações dos monoglicerídeos, diglicerídeos, triglicerídeos e glicerina livre, expressos em teor de glicerina total, estão dentro do previsto na resolução da ANP (**Tabela 11** e **Figuras 9** e **10**), comprovando que está ocorrendo a conversão dos triglicerídeos a biodiesel.

A **tabela 12**, mostra algumas análises necessárias para a padronização do biodiesel. Os resultados foram fornecidos pelo Labcom - Laboratório de Combustíveis da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS).

Tabela 12 – Parâmetros de qualidade do biodiesel etílico e metílico de girassol em relação às especificações vigentes.

Características	Resultados		Especificação ANP 07/2008	Método
	Biodiesel Etílico	Biodiesel Metílico		
Enxofre total (mg/Kg)	8,0	9,5	Máximo 50	ASTM D 5354
Viscosidade cinemática a 40°C (mm ² /s)	4,0	3,4	3,0 a 6,0	ABNT NBR 10441
Ponto de entupimento de filtro a frio (°C)	-4	-5	Máximo 19	ABNT NBR 14747
Sódio (mg/Kg)	Menor que o limite de detecção	3,7	Sódio+potássio: máximo 5	ABNT NBR 15556
Potássio (mg/Kg)	Menor que o limite de detecção	7,4		
Teor de água (mg/Kg)	318	200	Máximo 500	ABNT NBR 11348
Estabilidade à oxidação a 110°C (h)	4,2	3,1	Mínimo 6	EN ISO 14112

Foram realizadas sete análises para determinar a qualidade do biodiesel etílico e metílico do óleo de girassol. A **tabela 12**, mostra que para o biodiesel etílico seis parâmetros estão de acordo com as especificações descritas pela ANP, excluindo somente a estabilidade oxidativa que está abaixo do esperado. Enquanto que para o biodiesel metílico, três parâmetros não satisfazem a norma, os teores de sódio e potássio que estão acima do esperado, porém podem ser corrigido no processo, e a estabilidade oxidativa. Os demais parâmetros satisfazem à norma.

Os resultados obtidos para a estabilidade à oxidação do biodiesel etílico e metílico de girassol foram acima do encontrado na literatura^{68, 69}, que foram de 1,2 e 1,7, respectivamente. E próximos às especificações da ANP (6 h), que tem por base o biodiesel de soja, também produzido em nosso laboratório apresentando um tempo de 5,8 h.

A análise da glicerina obtida no processo de transesterificação foi realizada pela empresa Solutech Comércio e Serviços de Análises Químicas Ltda (Santo André - SP) e os resultados obtidos estão apresentados na **tabela 13**. A pureza desta ficou em aproximadamente 95%, apresentando teor de sulfato um pouco

acima do padrão. A maior quantidade de sulfato observada pode ser explicada pela presença do sal (Na_2SO_4 ou K_2SO_4) proveniente da neutralização do catalisador que após a filtração permaneceu na glicerina.

Tabela 13 – Análise da glicerina da transesterificação do óleo de girassol.

Parâmetro	Método	Resultado
Água	Karl Fisher NBR(5758/86)	2,43%
Cloreto	Cromatografia de íons	154,3 ppm
Sulfato	Cromatografia de íons	12230,8 ppm
Teor de glicerol	Cromatografia gasosa	95,76%
MONG (matéria orgânica não glicerol)	Cromatografia gasosa	<0,10%

Os espectros de infravermelho, RMN ^1H e ^{13}C caracterizaram o biodiesel etílico de girassol.

Na caracterização por espectroscopia de infravermelho (**Figura 11**) observou-se estiramentos em $1743,65\text{ cm}^{-1}$ referente à carbonila de éster, em $1170,79\text{ cm}^{-1}$ referente a ligação C-O-C do éster e em $1462,04$ e $1436,97\text{ cm}^{-1}$, referentes as duplas ligações da cadeia graxa.

No espectro de ressonância de ^1H (**Figura 12**) observou-se um multipeto em 5,4 ppm relativo aos hidrogênios vinílicos, um quarteto em 4,1 ppm ($J = 7,2\text{ Hz}$) referente aos dois hidrogênios do $\text{CH}_2\ \alpha\text{-O}$, um tripleto em 2,8 ppm ($J = 6,0\text{ Hz}$) referente aos hidrogênios bisalílicos, um tripleto em 2,3 ppm ($J = 7,5\text{ Hz}$) referente aos hidrogênios do $\text{CH}_2\ \alpha\text{-carbonila}$, um multipeto em 2,1ppm referente aos hidrogênios alílicos, um multipeto em 1,6 ppm referente aos hidrogênios $\beta\text{-carbonila}$. O hidrogênios metilênicos foram observados em um multipeto em 1,3 ppm e em 0,9 ppm um multipeto referente ao CH_3 terminal da cadeia graxa. No espectro de ^{13}C (**Figura 13**) observa-se principalmente em 174 ppm um sinal referente a carbonila de éster, 130 e 128 ppm referente aos carbonos vinílicos e em 60 ppm referente ao $\text{CH}_3\ \alpha\text{-O}$.

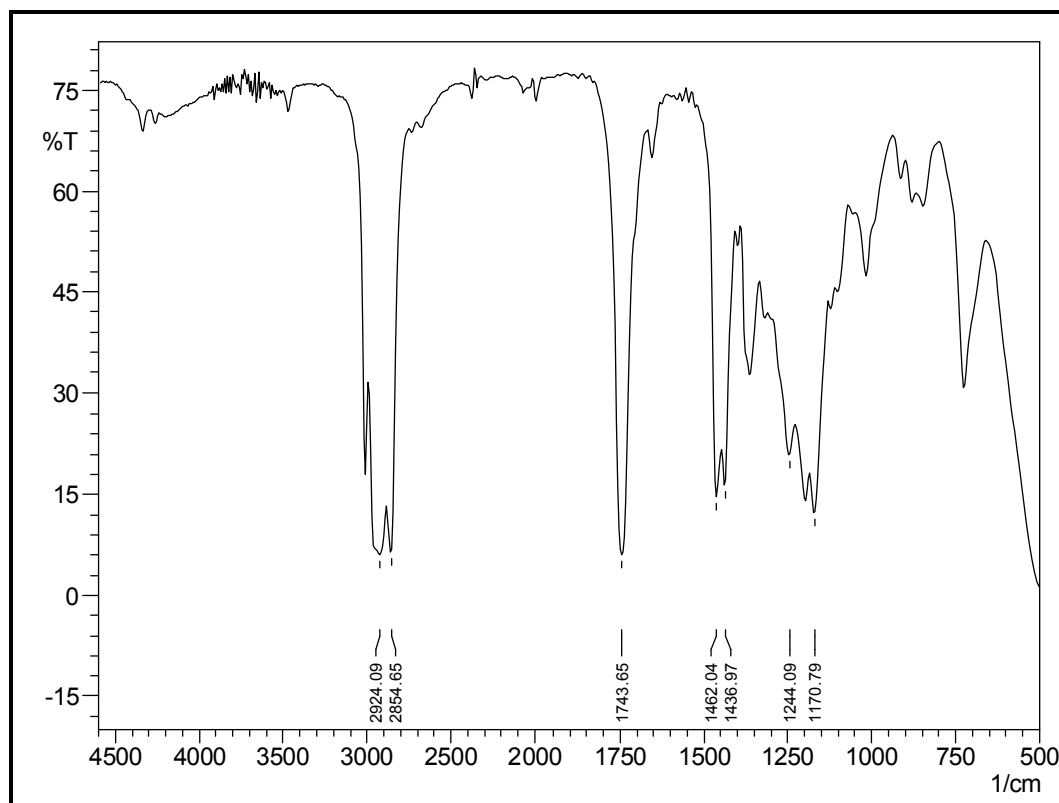


Figura 11 – Espectro de infravermelho do biodiesel etílico de girassol.

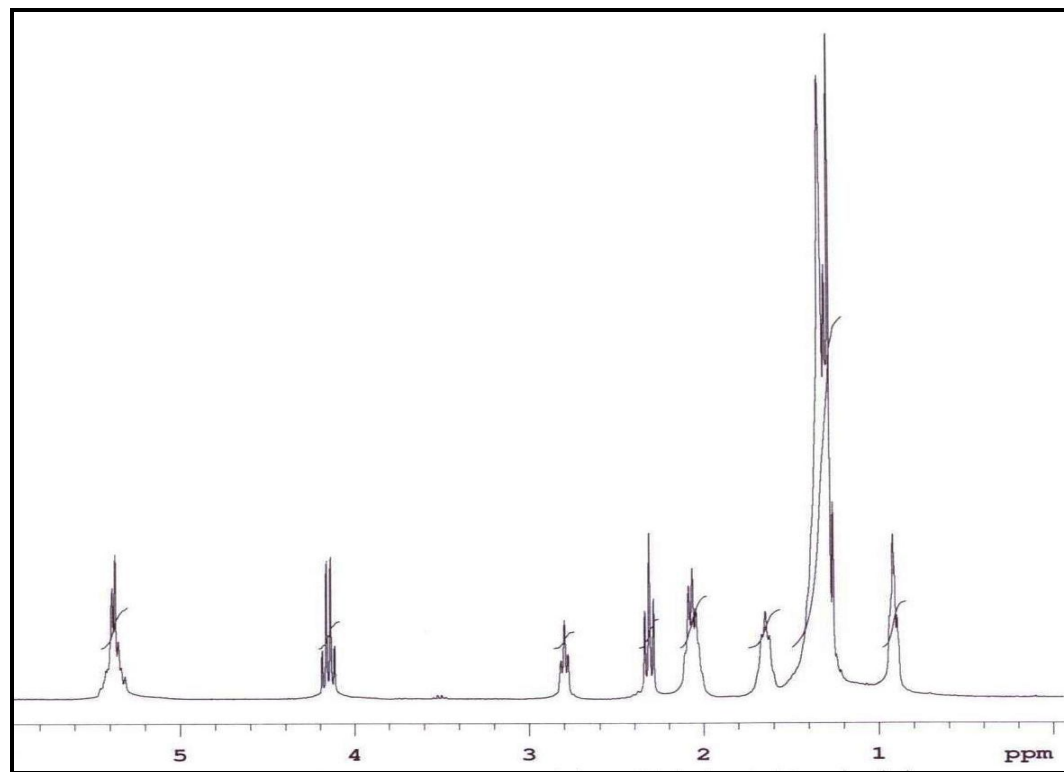


Figura 12 – Espectro de RMN ¹H do biodiesel etílico de girassol em CDCl₃.

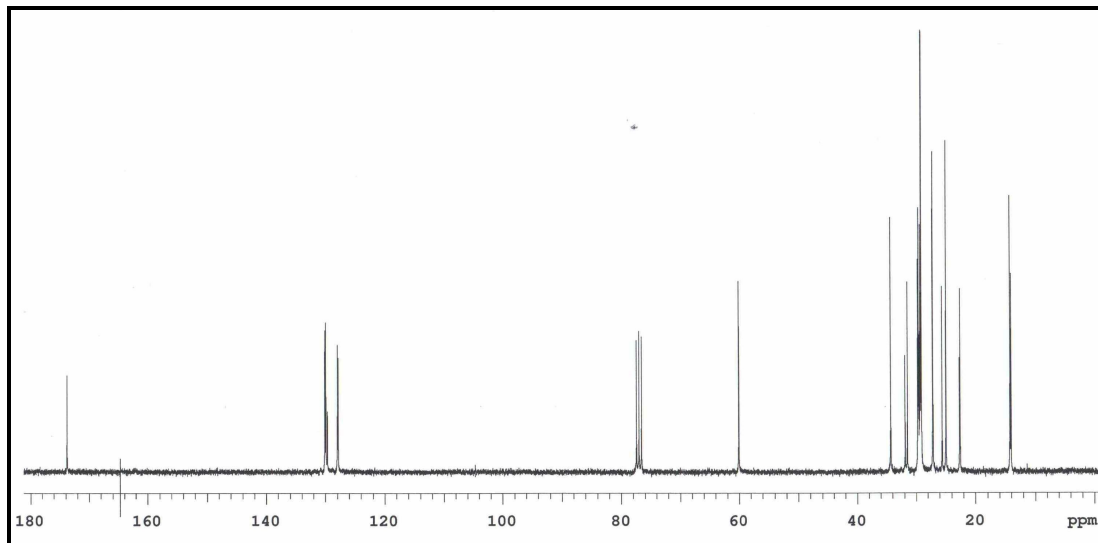


Figura 13 – Espectro de RMN ^{13}C do biodiesel etílico de girassol em CDCl_3 .

O biodiesel metílico apresentou na caracterização por espectroscopia de infravermelho (**Figura 14**) observou-se estiramentos em $1745,58\text{ cm}^{-1}$ referente à carbonila de éster, em $1170,79\text{ cm}^{-1}$ referente a ligação C-O-C do éster e em $1463,97$ e $1435,04\text{ cm}^{-1}$, referentes as duplas ligações da cadeia graxa.

No espectro de RMN ^1H (**Figura 15**) observou-se um multipletto em 5,4 ppm relativo aos hidrogênios vinílicos, um singletto em 3,7 ppm referente aos três hidrogênios CH_3 α -O, um triplete em 2,8 ppm ($J = 5,85\text{ Hz}$) referente aos hidrogênios bisalílicos, um triplete em 2,3 ppm ($J = 7,65\text{ Hz}$) referente aos hidrogênios do CH_2 α -carbonila, um multipletto em 2,1 ppm referente aos hidrogênios alílicos, um multipletto em 1,6 ppm referente aos hidrogênios β -carbonila. O hidrogênios metilênicos foram observados em um multipletto em 1,3 ppm e em 0,9 ppm um multipletto referente CH_3 terminal da cadeia graxa. No espectro de ^{13}C (**Figura 16**) observa-se principalmente em 174 ppm um sinal referente a carbonila de éster, 130 e 128 ppm referente aos carbonos vinílicos e em 52 ppm referente ao CH_3 α -O.

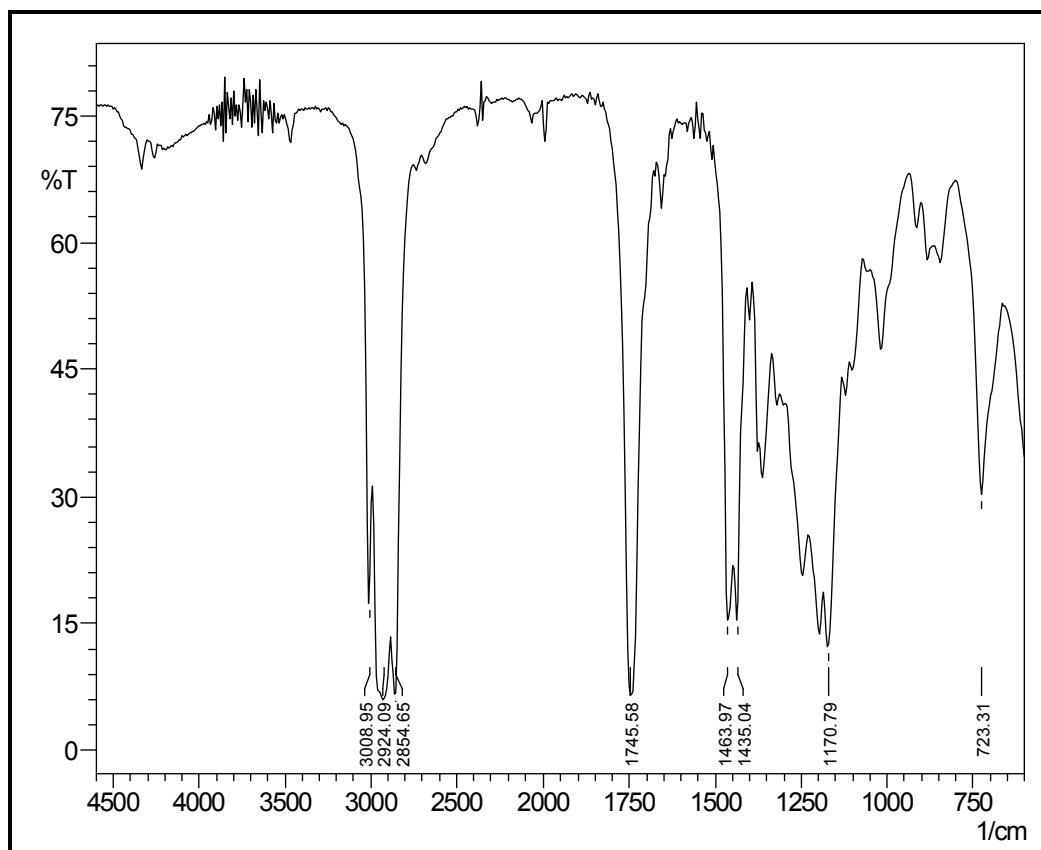


Figura 14 – Espectro de infravermelho do biodiesel metílico de girassol.

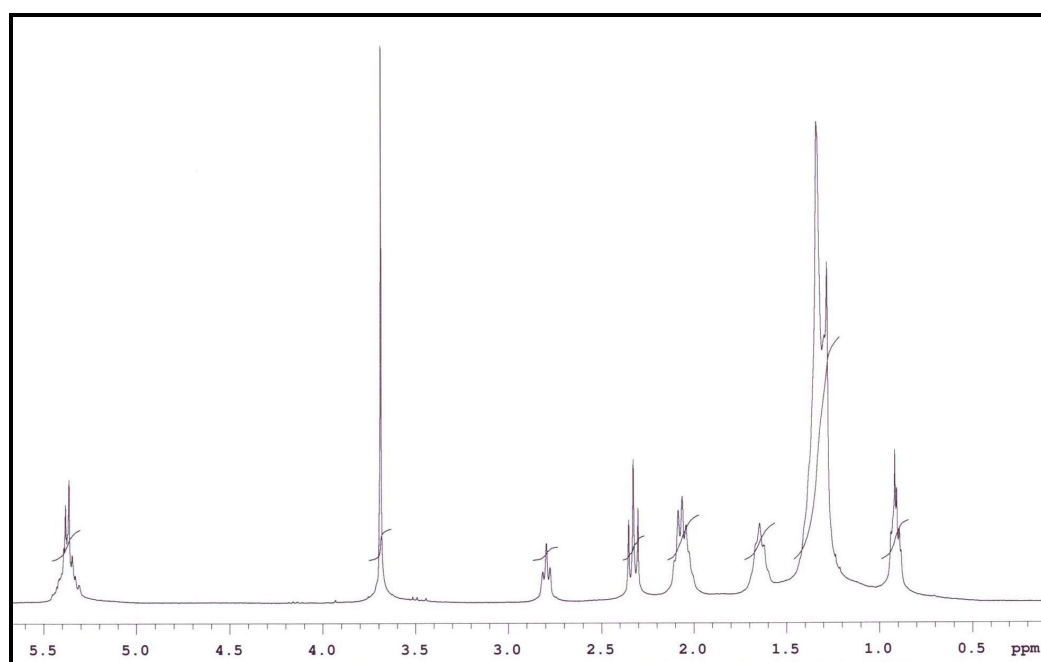


Figura 15 – Espectro de RMN ¹H do biodiesel metílico de girassol em CDCl₃.

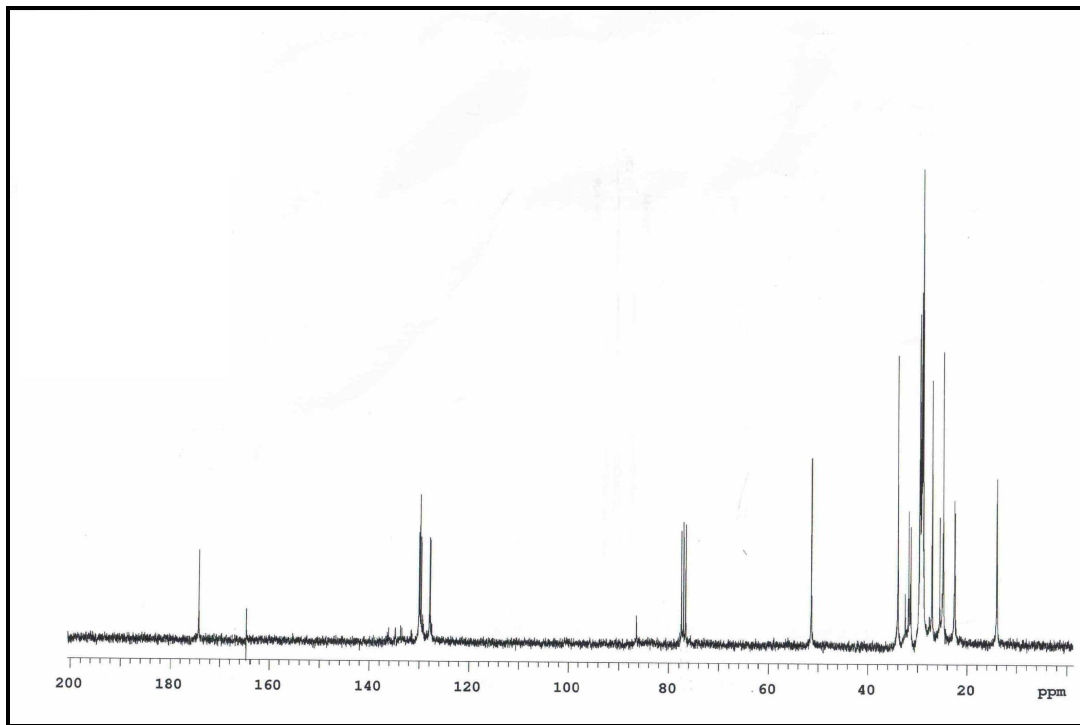


Figura 16 – Espectro de RMN ¹³C do biodiesel metílico de girassol em CDCl₃.

Dentre as análises realizadas para determinar a qualidade do biodiesel etílico, a estabilidade oxidativa apresentou um valor abaixo da norma, as demais análises estão coerentes com as especificações da ANP. Enquanto que para o biodiesel metílico, três dos parâmetros analisados não condizem com a norma. Além da estabilidade oxidativa, que segundo a literatura não atinge o limite mínimo estabelecido pela ANP, os teores de sódio e potássio estão acima do esperado. Porém, esses teores podem ser corrigidos no processo de filtração. Os demais parâmetros satisfazem à norma.

5. CONCLUSÃO

Neste trabalho, foi possível otimizar o processo de transesterificação alcalina utilizando NaOH ou KOH para obtenção de biodiesel metílico e etílico do óleo de girassol. De acordo com os objetivos, foi estudada a aplicação da técnica de adição *on pot* com H_2SO_4 , onde todo sabão formado no meio reacional foi neutralizado, promovendo uma separação satisfatória das fases biodiesel e glicerina tanto com o uso de metanol como para etanol. Isto comprova que a atividade tensoativa do sabão no meio reacional é o principal responsável pela não separação das fases.

A natureza do álcool e o catalisador influenciaram na formação de sabão durante o processo de transesterificação. Os resultados obtidos quando foram utilizados metanol e KOH mostraram menor seletividade na reação de saponificação quando comparados com o uso de etanol e NaOH.

Com a técnica de adição *on pot* com H_2SO_4 foi possível aumentar o rendimento de biodiesel, uma vez que todo sabão formado no processo convencional foi neutralizado e posteriormente aproveitado como biodiesel. Com este processo, também foi possível reduzir a geração de efluentes, já que não são necessárias varias lavagens para purificação do biodiesel no processo convencional.

O biodiesel foi analisado de acordo com as normas da ANP e os teores de ésteres foram de 98 % e 99 % para biodiesel etílico e metílico, respectivamente. A glicerina também foi obtida com aproximadamente 95% de glicerol com aspecto límpido e incolor e sem passar por nenhum processo de purificação. O teor de sulfato encontrado pode ser explicado pela presença do sal (Na_2SO_4 ou K_2SO_4) proveniente da neutralização do catalisador que após a filtração permaneceu na glicerina.

A metodologia desenvolvida em nosso laboratório para a síntese de biodiesel etílico de girassol poderá também ser aplicada em escala piloto na usina adquirida através do projeto BIOSUL – Unidade demonstrativa para a produção de biodiesel de mamona no extremo sul do RS.

6. PARTE EXPERIMENTAL

6.1. Materiais e equipamentos

O óleo de girassol usado no estudo foi obtido comercialmente, Irgovel – Industria Riograndense de Óleos Vegetais LTDA (índice de acidez, IA = 0,35 mg.g⁻¹). Os reagentes utilizados foram metanol (99,8 %), etanol (99,5 %), hidróxido de sódio (97,0 %), hidróxido de potássio (85,0 %) e ácido sulfúrico (95,0 – 98,0 %), todos adquiridos da synth.

Os padrões de ácidos graxos utilizados na identificação do perfil graxo foram Hexanoato de metila (C6:0; 99,8 %), heptanoato de metila (C7:0; 99,6 %), octanoato de metila (C8:0; 99,9 %), nonanoato de metila (C9:0; 99,9 %), decanoato de metila (C10:0; 99,9 %), undecanoato de metila (C11:0; 99,9 %) laureato de metila (C12:0; 99,7 %), tridecanoato de metila (C13:0; 99,9 %), tetradecanoato de metila (C14:0; 99,9 %), pentadecanoato de metila (C15:0; 99,6 %), palmitato de metila (C16:0; 99,9 %), heptadecanoato de metila (C17:0; 99,8 %), octadecanoato de metila (C18:0; 99,9 %), nonadecanoato de metila (C19:0; 97,9 %), araquidato de metila (C20:0; 99,8 %), heneicosanoato de metila (C21:0; 99,6 %), docosanoato de metila (C22:0; 99,7 %), tricosanoato de metila (C23:0; 99,8 %), lignocerato de metila (C24:0; 99,9 %), PUFA 1 e PUFA 3 todos obtidos da Supelco.

Os equipamentos utilizados na identificação do biodiesel de girassol foram cromatógrafo gasoso Shimadzu QP 2010 com detector de ionização de chama, espectrofotômetro de infravermelho Shimadzu – IR PRESTIGE-21, espectrômetro de Ressonância Magnética Nuclear INOVA-300 (IQ, UFRGS).

6.2. Métodos

6.2.1. Determinação do índice de acidez

Colocar em um erlenmeyer de 125 mL, dois gramas da amostra, adicionar 25 mL de etanol. Adicionar duas gotas do indicador fenolftaleína e titular com solução de NaOH 0,1 N até coloração rósea⁷⁰.

$$IA = \frac{V \times f \times 56,1}{P}$$

Onde:

IA = índice de acidez (mg KOH / g de óleo)

V = volume de NaOH gasto na titulação

f = fator de correção da solução

56,1 = equivalente-grama do KOH

P = peso da amostra (g)

6.2.2. Análise de cromatografia em camada delgada

A presença dos ésteres etílicos e metílicos na mistura reacional foi acompanhada por cromatografia em camada delgada com sílica gel 60 F254 (E. Merck). Utilizou-se como eluente hexano:éter (80:20 v/v). Os compostos foram detectados em câmara de iodo.

6.2.3. Determinação do perfil graxo

Os ácidos graxos presentes no óleo e no biodiesel foram determinados pela porcentagem de ácido oléico, de acordo com o método oficial AOCS Ca 5^a-40.⁷¹

A análise dos ácidos graxos presentes no biodiesel e no óleo de girassol foi realizada em um cromatógrafo gasoso com detector de ionização de chama (GC-FID). Coluna capilar de (polietilenoglicol) com comprimento de 30m com diâmetro interno de 0,25 mm Rtx (30 m x 0,25 mm x 0,25 µm). Hidrogênio foi utilizado como gás de arraste a uma vazão constante de 1 mL.min⁻¹. A temperatura da coluna foi de 200°C com temperatura do injetor e do detector de 250 e 260°C, respectivamente. A amostra (1,0 µL) foi diluída em hexano e injetada no modo split/splitless (1:10). A identificação foi feita através da comparação do tempo de retenção com os padrões de ésteres metílicos.

Os compostos foram identificados por comparação com o tempo de retenção de padrões de ésteres metílicos e quantificados por normalização das áreas. Os principais ácidos graxos encontrados no biodiesel metílico de óleo de girassol foram

ácido palmítico (C16:0; 4,87 %), ácido esteárico (C18:0; 3,74 %), ácido oléico (C18:1; 33,93 %) e ácido linoléico (C18:2; 57,46 %).

6.2.4. Determinação do teor de ésteres

A formação dos ésteres metílicos e etílicos foram analisados em um cromatógrafo gasoso com detector de ionização de chama (GC-FID). Coluna capilar de (polietilenoglicol) com comprimento de 30 m com diâmetro interno de 0,25 mm Rtx (30 m x 0,25 mm x 0,25 μm). Hidrogênio foi utilizado como gás de arraste a uma vazão constante de 1 mL.min⁻¹. A temperatura da coluna foi programada de 80 a 180 °C (a uma vazão de 10 °C.min⁻¹) e de 180 a 240 °C (a uma taxa de 7 °C.min⁻¹) com temperatura do injetor e do detector de 250 e 260 °C, respectivamente. A amostra (1,0 μL) foi diluída em hexano e injetada no modo split (1:10). A identificação foi feita através da comparação do tempo de retenção com os padrões de ésteres metílicos. O teor de ésteres encontrados são 98 % e 99 % para biodiesel etílico e metílico, respectivamente.

6.2.5. Determinação do teor de glicerina livre, mono, di e triglicerídeos

A análise dos contaminantes (glicerina livre, mono, di e triglicerídeos) foi realizada em um cromatógrafo a gás com detector de ionização em chama e coluna capilar de sílica fundida (15 m x 0,25 mm x 0,10 μm) recheada com 5 % fenil e 95 % metil polissiloxano (ZB – 5HT, Phenomenex, USA). O GC foi programado com temperatura inicial de 50 °C por um minuto passando a 110 °C (a uma taxa de 10 °C.min⁻¹), de 110 a 200 °C (a uma taxa de 40 °C.min⁻¹) e de 200 a 380 °C (a uma vazão de 15 °C.min⁻¹) num total de 25 minutos. O hidrogênio foi utilizado como gás de arraste a uma vazão constante de 3 mL min⁻¹. As amostras (1 μL) foram injetadas usando o modo direto de injeção. A temperatura do detector foi de 390 °C. A calibração foi feita através da análise de cinco soluções padrões contendo glicerina, mono, di e trioleína em diferentes concentrações e dois padrões internos (butanotriol e tricaprina), após derivatiza com N – trimetilsililtrifluoracetoamida.

Os resultados obtidos para o biodiesel metílico foram 0,061 % de monoglicerídeos, 0,026 % de diglicerídeos, 0,005 % de triglicerídeos e abaixo de 0,005 % de glicerina livre, enquanto que para biodiesel etílico esses valores foram

0,130 % de monoglicerídeos, 0,082% de diglicerídeos, 0,013 % de triglicerídeos e abaixo de 0,005 % de glicerina livre.

6.3 Procedimento Experimental

6.3.1 Cálculos da massa molecular do óleo de girassol (Regra de Kay)

$$M = \frac{1}{\sum Z_i/M_i}$$

Z_i = massa de i , onde i é o ácido graxo correspondente

M_i = massa molecular de i (g/mol)

Tabela 14 – Dados para obtenção da massa molecular do óleo de girassol.

	Ácido graxo (%)	Massa molecular (u.m.a)
Ácido palmítico C16:0	4,87	807,29
Ácido esteárico C18:0	3,74	891,45
Ácido oléico C18:1	33,93	885,40
Ácido linoléico C18:2	57,46	879,35

$$M = \frac{1}{\frac{0,0487}{807,29} + \frac{0,0374}{891,45} + \frac{0,3393}{885,40} + \frac{0,5746}{879,35}}$$

$$M = \frac{1}{6,03 \times 10^{-5} + 4,19 \times 10^{-5} + 3,83 \times 10^{-4} + 6,53 \times 10^{-4}}$$

$$M = 878,58 \text{ g/mol}$$

6.3.2 Procedimento para produção de biodiesel

Etapa 1: Transesterificação com catalise básica (KOH e NaOH).

Em um balão de fundo redondo, foi colocado o óleo de girassol (100 g, 0,11 mols) e o catalisador básico NaOH ou KOH nas proporções de 1, 1,5 ou 2 %, em relação a massa de óleo, previamente diluído em etanol (39,76 mL, 0,68 mols) ou

metanol (27,62 mL, 0,68 mols). A mistura foi deixada em refluxo à temperatura de 60°C e agitação constante por 1 hora. A reação foi monitorada por CCD (cromatografia de camada delgada), em placas contendo sílica gel. Utilizando como eluente hexano:éter (80:20 v/v) e reveladas em câmara de iodo. Após a reação completa, foi realizada a adição de ácido sulfúrico concentrado em quantidade estequiométrica com relação ao catalisador básico (NaOH ou KOH) e foi mantida a temperatura por 0,5 horas. Após a precipitação do sal (Na_2SO_4 ou K_2SO_4) a mistura foi filtrada em um funil de Büchner, o sal foi lavado com álcool e seco. O excesso de álcool do filtrado foi removido em evaporador rotatório e após a mistura foi colocada em um funil de separação para decantação por no mínimo 5 horas. As fases superior (biodiesel) e inferior (glicerina) foram separadas. A fase superior foi posteriormente esterificada.

Etapa 2: Esterificação dos ácidos graxos livres presentes no biodiesel.

Em um balão de fundo redondo, foi colocada a mistura biodiesel/ácido graxo (25 g), proveniente da etapa 1, e o catalisador ácido sulfúrico nas proporções de 5 ou 10%, em relação a massa de ácido graxo, previamente diluído em metanol ou etanol (60 e 80 mols em relação ao AG). A mistura foi deixada em refluxo à temperatura de 60 °C e agitação constante por 2 horas.

Após o termino da reação, o biodiesel foi lavado com carbonato de potássio (K_2CO_3) e água destilada para remover resíduos de sal inorgânico, glicerol e álcool, foi seco com sulfato de magnésio (MgSO_4), filtrado e evaporado o solvente.

6.4 Dados de caracterização

6.4.1 Biodiesel etílico de girassol

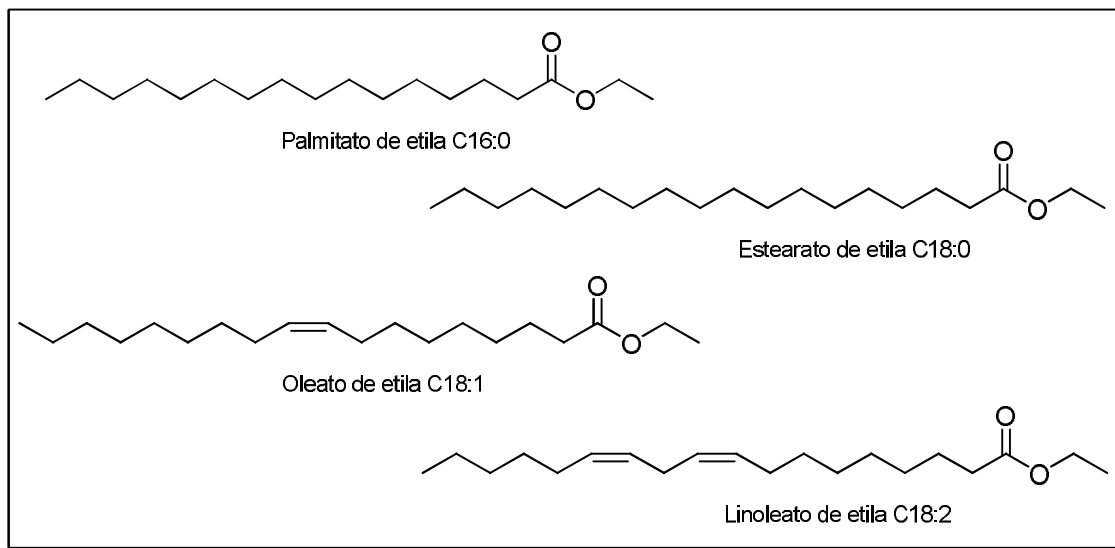


Figura 17 – Principais ésteres etílicos do biodiesel de girassol.

IV (NaCl, célula; cm^{-1}) 2924,09; 2854,64; 1743,65; 1462,04; 1436,97; 1197,79; 1170,79.

RMN ^1H (300MHz; CDCl_3) δ 5,40 (m, 4H), 4,10 (q, $J = 7,2\text{Hz}$, 2H), 2,8 (t, $J = 6,0\text{Hz}$, 2H), 2,30 (t, $J = 7,5\text{Hz}$, 2H), 2,10 (m, 4H), 1,60 (m, 2H), 1,30 (m, 17H), 0,90 (m, 3H).

RMN ^{13}C (75 MHz; CDCl_3) δ 174 (1C); 130 (2C), 128 (2C); 60 (1C); 22-36 (12C); 14 (2C).

6.4.2 Biodiesel metílico de girassol (veja figura 8, pg. 34)

IV (NaCl, célula; cm^{-1}) 3008,95 ; 2924,09; 2854,65; 1745,58; 1463,97; 1435,04; 1170,79.

RMN ^1H (300MHz; CDCl_3) δ 5,40 (m, 4H), 3,70 (s, 3H), 2,8 (t, $J = 5,85\text{Hz}$, 2H), 2,30 (t, $J = 7,65\text{Hz}$, 2H), 2,10 (m, 4H), 1,60 (m, 2H), 1,30 (m, 14H), 0,90 (m, 3H).

RMN ^{13}C (75 MHz; CDCl_3) δ 174 (1C); 130 (2C), 128 (2C); 52 (1C); 22-36 (12C); 14 (1C).

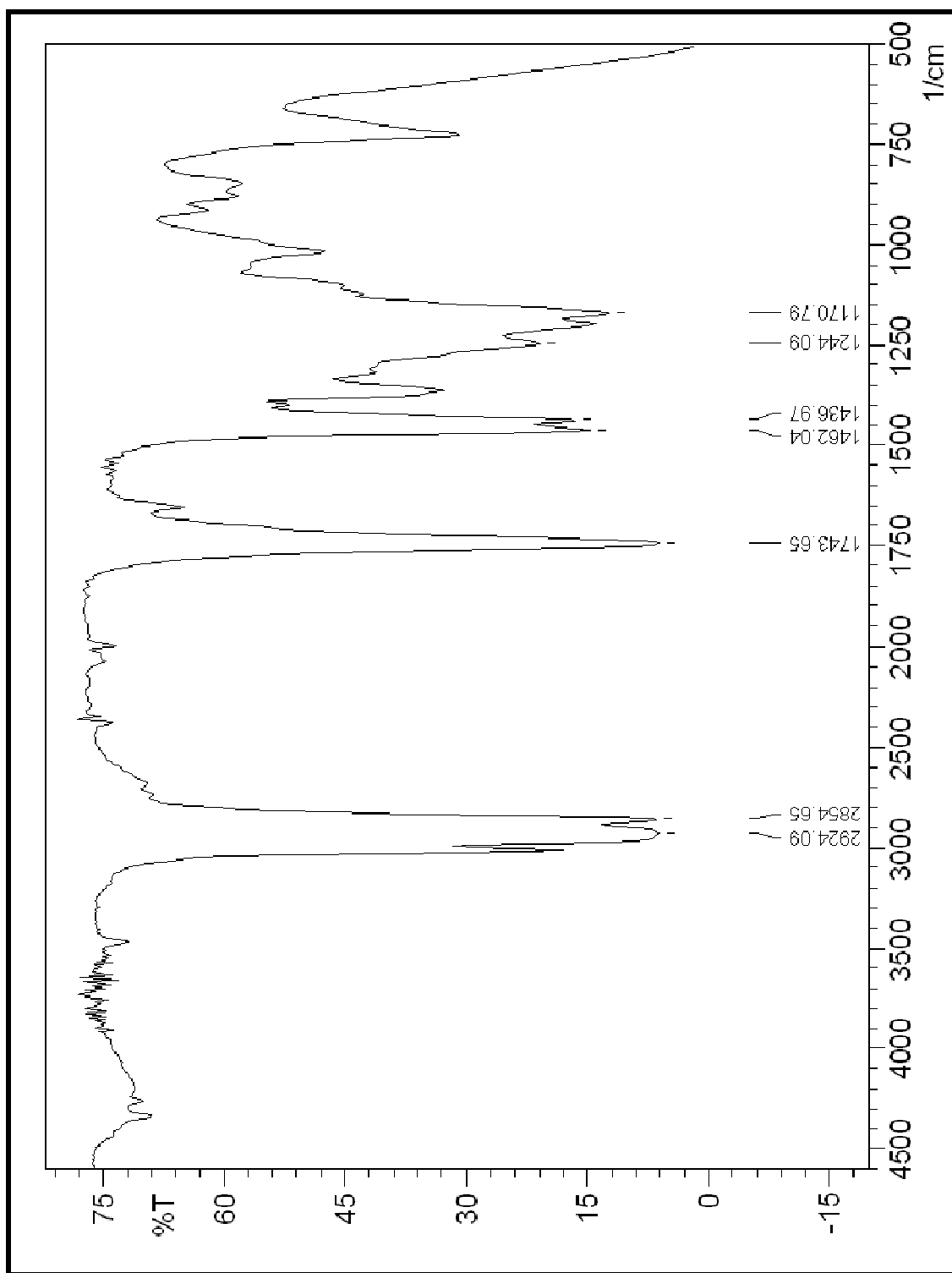


Figura 18 – Espectro de infravermelho do biodiesel etílico de girassol.

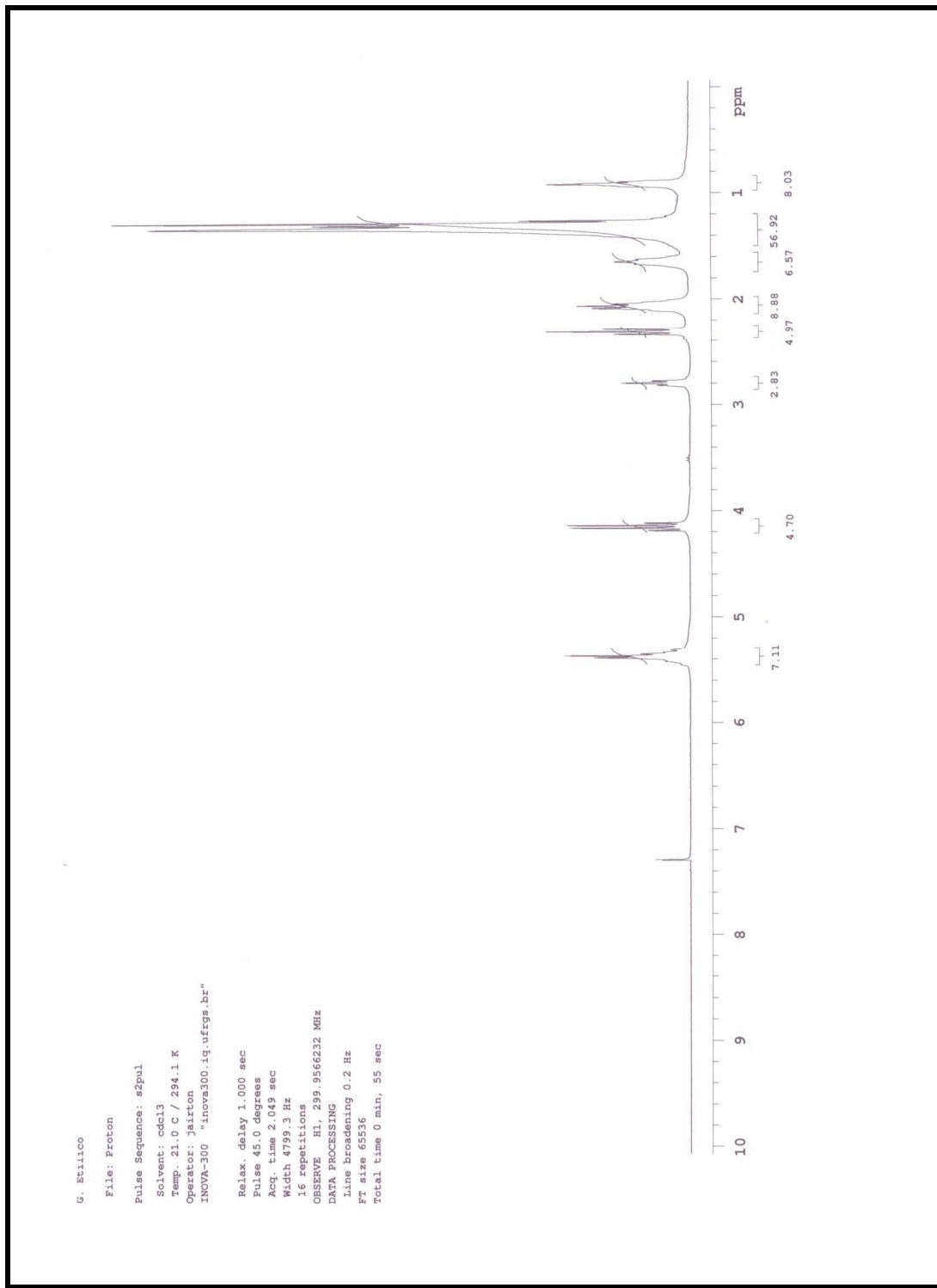


Figura 19 – Espectro de RMN ^1H do biodiesel etílico de girassol em CDCl_3 .

INDEXA	FREQUENCIA	FFM	HEIGHT	INDEXA	FREQUENCIA	FFM	HEIGHT
1	2188.337	7.296	6.7	36	376.872	1.256	37.1
2	2186.873	7.291	8.2	37	372.039	1.240	8.8
3	1626.795	5.423	5.8	38	365.009	1.217	5.7
4	1625.184	5.418	5.9	39	281.231	0.938	16.5
5	1615.957	5.387	22.3	40	275.959	0.920	32.8
6	1614.053	5.381	15.3	41	274.640	0.916	32.7
7	1610.684	5.370	29.0	42	273.176	0.911	26.5
8	1604.825	5.350	11.5	43	268.782	0.896	16.6
9	1599.699	5.333	6.4				
10	1593.694	5.313	4.6				
11	1255.216	4.185	9.8				
12	1249.357	4.165	25.1				
13	1248.186	4.161	27.6				
14	1242.181	4.141	26.1				
15	1241.009	4.137	28.4				
16	1233.832	4.113	10.6				
17	845.410	2.818	7.6				
18	839.552	2.799	15.7				
19	833.547	2.779	8.9				
20	701.143	2.337	17.4				
21	693.674	2.313	33.0				
22	686.057	2.287	19.9				
23	625.861	2.087	22.5				
24	619.416	2.065	26.0				
25	613.265	2.045	17.9				
26	500.048	1.667	12.7				
27	493.311	1.645	17.4				
28	486.427	1.622	12.5				
29	400.599	1.336	125.5				
30	392.397	1.308	85.3				
31	390.933	1.303	87.1				
32	385.221	1.284	133.7				
33	384.781	1.283	133.5				
34	384.195	1.281	134.0				
35	378.190	1.261	39.2				

Figura 20 – Deslocamentos químico do espectro do RMN H^1 do biodiesel etílico de girassol.

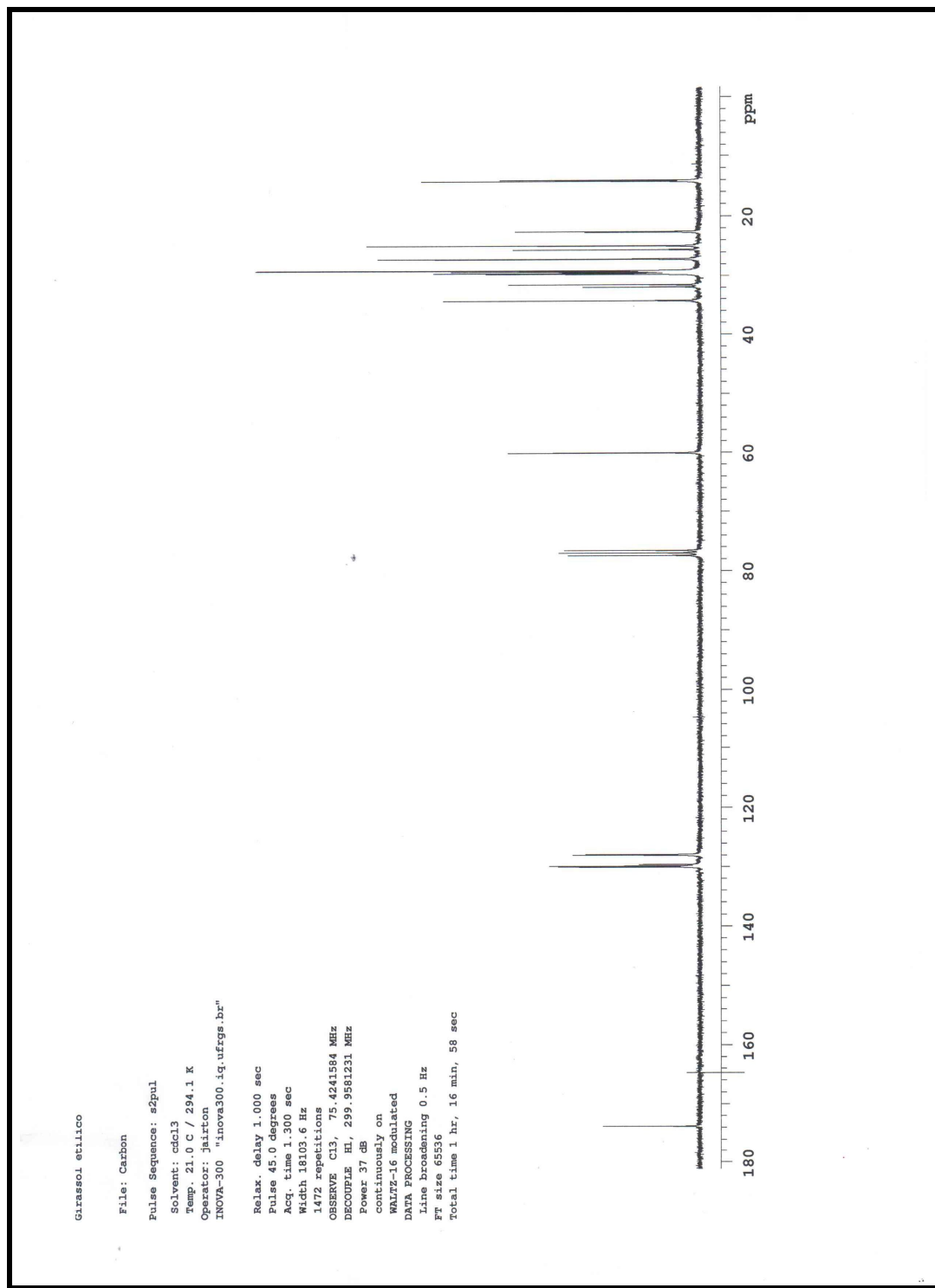


Figura 21 – Espectro de RMN C¹³ do biodiesel etílico de girassol em CDCl₃.

LINHA	FREQUENCIA	FFM	DELTA	LINHA	FREQUENCIA	FFM	DELTA
1	13108.132	173.792	6.1	36	1058.558	14.035	32.9
2	13104.817	173.748	22.2	37	1055.243	13.991	45.8
3	12421.953	164.695	-10.3				
4	12421.400	164.687	3.0				
5	9811.488	130.084	32.5				
6	9799.886	129.930	34.5				
7	9797.123	129.894	17.2				
8	9779.444	129.659	13.9				
9	9651.269	127.960	29.1				
10	9641.324	127.828	26.1				
11	5840.266	77.432	30.2				
12	5808.223	77.007	32.2				
13	5776.179	76.583	31.0				
14	4529.233	60.050	44.0				
15	2586.163	34.288	59.0				
16	2403.845	31.871	15.4				
17	2402.187	31.849	26.7				
18	2378.431	31.534	6.7				
19	2373.458	31.468	43.9				
20	2240.311	29.703	30.6				
21	2234.234	29.622	49.1				
22	2227.051	29.527	61.2				
23	2222.632	29.468	31.4				
24	2218.212	29.410	16.7				
25	2209.372	29.293	57.2				
26	2207.162	29.263	51.8				
27	2203.295	29.212	22.0				
28	2195.560	29.110	102.2				
29	2191.140	29.051	101.9				
30	2046.391	27.132	74.2				
31	1927.055	25.550	42.8				
32	1877.884	24.898	76.7				
33	1706.616	22.627	26.2				
34	1698.329	22.517	42.2				
35	1068.502	14.167	64.1				

Figura 22 – Deslocamentos químico do espectro de RMN C^{13} do biodiesel etílico de girassol.

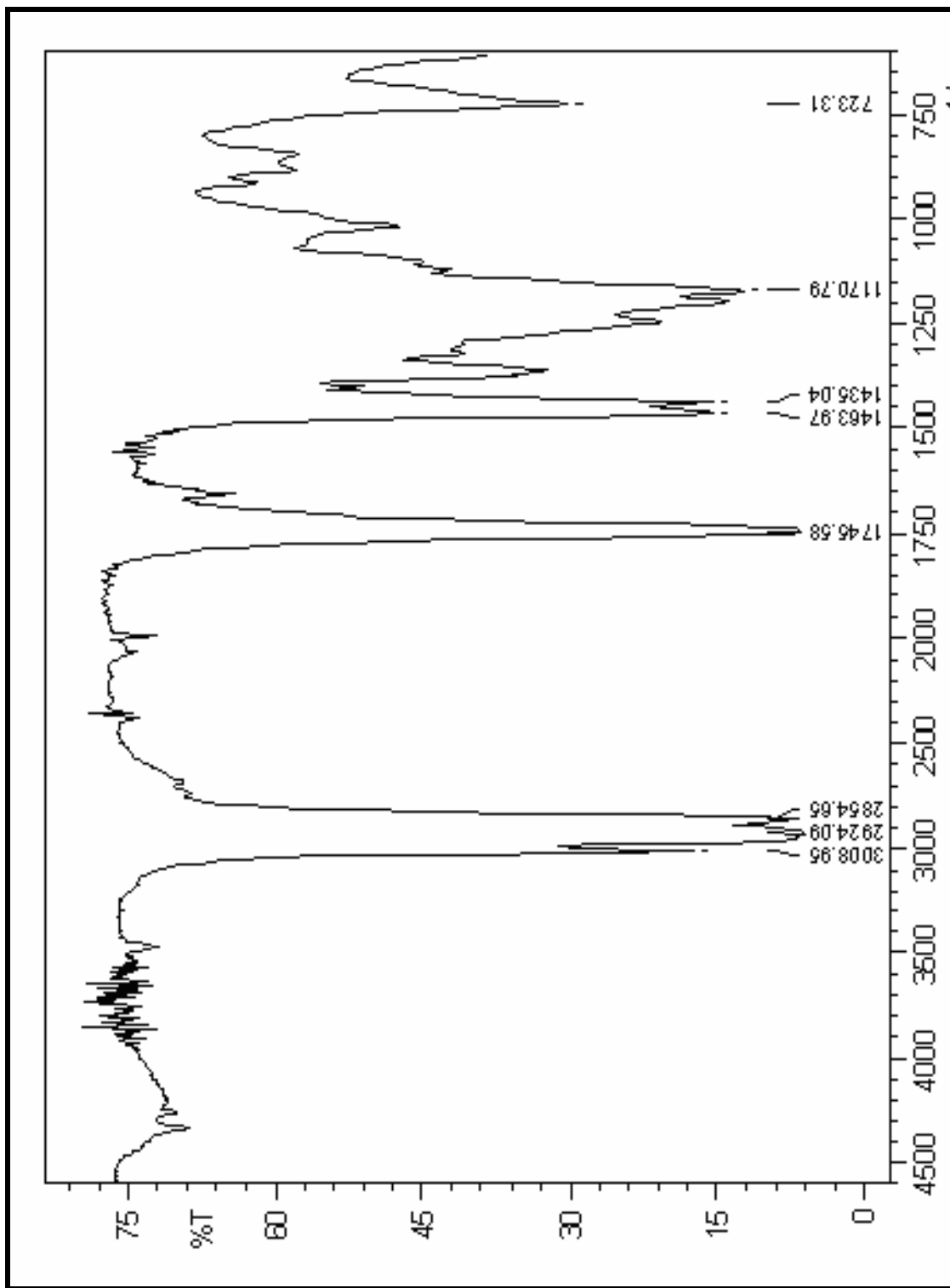


Figura 23 – Espectro de infravermelho do biodiesel metílico de girassol.

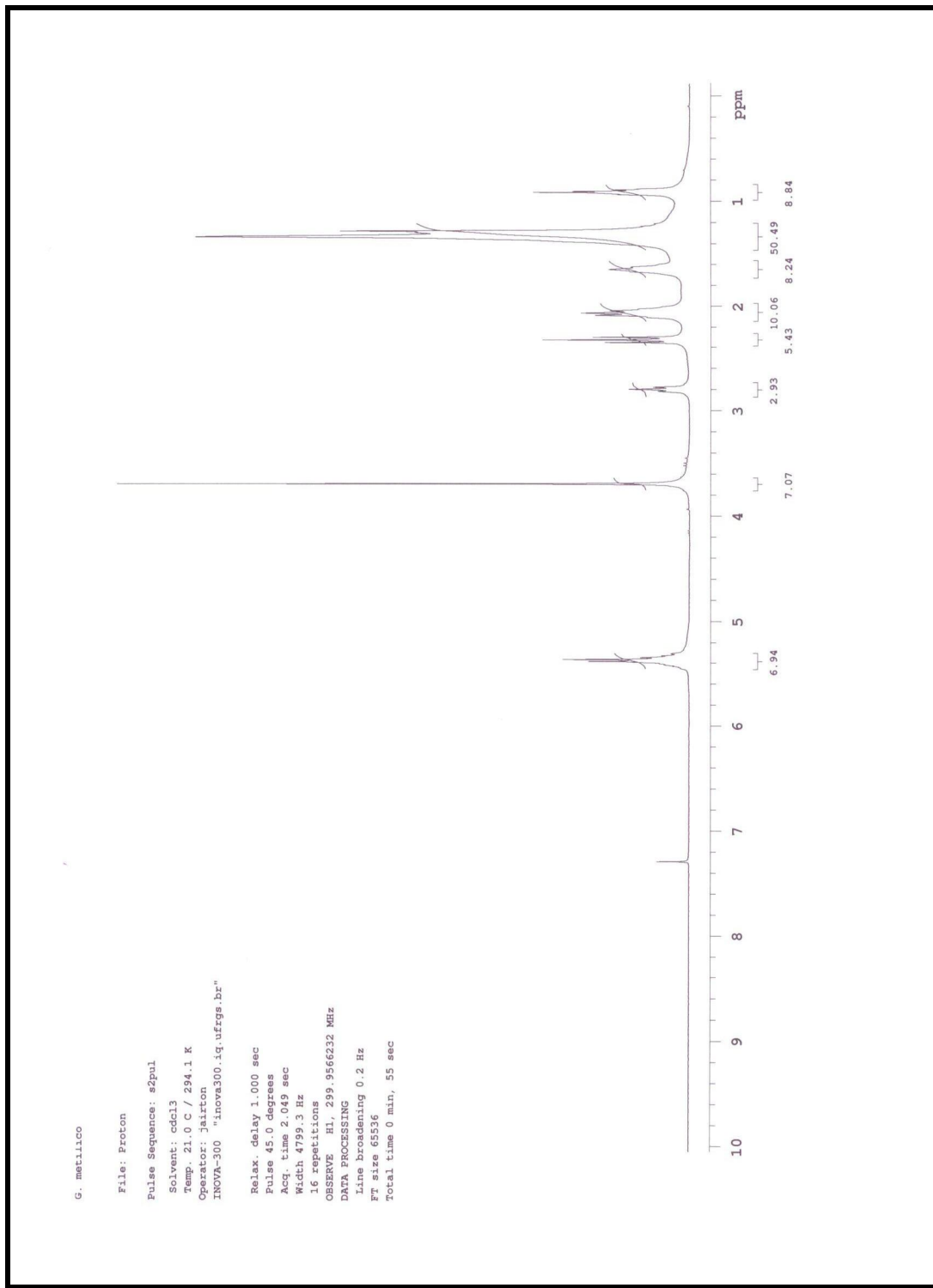


Figura 24 – Espectro de RMN H^1 do biodiesel metílico de girassol em $CDCl_3$.

LINEA	FREQUENCIA	PPM	REIGNA
1	2186.726	7.290	7.4
2	1628.845	5.430	3.9
3	1624.891	5.417	5.9
4	1618.007	5.394	13.2
5	1615.517	5.386	23.3
6	1609.952	5.367	29.3
7	1604.386	5.349	11.3
8	1598.967	5.331	6.4
9	1593.255	5.312	4.3
10	1106.995	3.691	133.2
11	844.385	2.815	7.3
12	838.526	2.795	14.1
13	832.668	2.776	8.4
14	705.684	2.353	19.5
15	698.214	2.328	33.9
16	690.598	2.302	22.4
17	624.982	2.084	21.9
18	618.391	2.062	25.2
19	612.240	2.041	18.4
20	493.311	1.645	18.8
21	486.427	1.622	13.6
22	399.574	1.332	114.7
23	387.711	1.293	63.7
24	383.463	1.278	81.1
25	370.135	1.234	11.3
26	363.251	1.211	8.2
27	280.792	0.936	16.7
28	274.201	0.914	36.1
29	271.418	0.905	27.0
30	267.464	0.892	17.5
31	264.681	0.882	12.3

Figura 25 – Deslocamentos químico do espectro de RMN H^1 do biodiesel metílico de girassol.

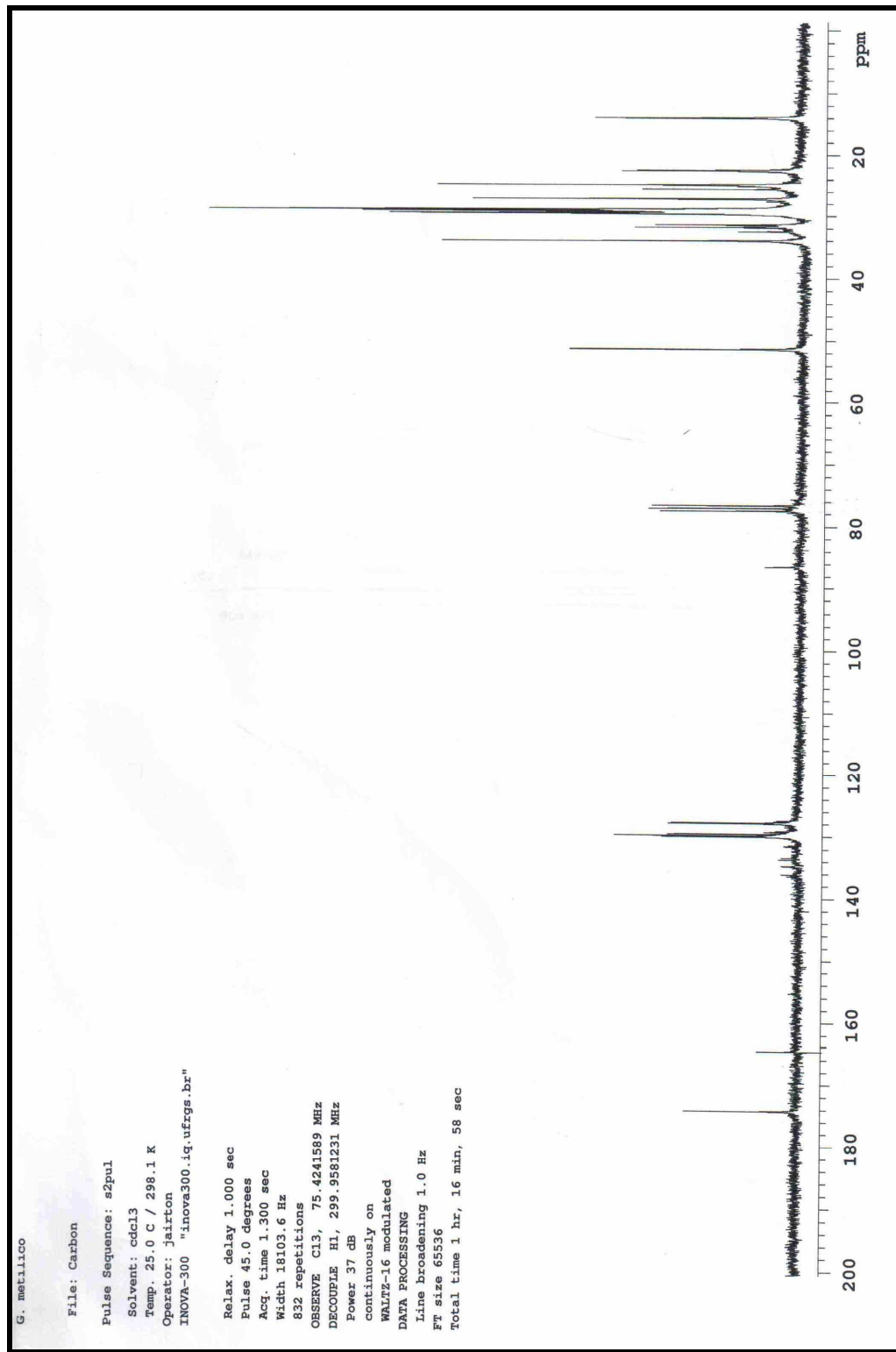


Figura 26 – Espectro de RMN C¹³ do biodiesel metílico de girassol em CDCl₃.

LINEA	FREQUENCIA	FFM	DESLOJ	LINEA	FREQUENCIA	FFM	DESLOJ
1	13142.986	174.254	22.2	36	1924.893	25.521	31.5
2	12422.000	164.695	-5.0	37	1893.401	25.103	13.0
3	12420.895	164.681	7.9	38	1873.512	24.840	72.4
4	9809.325	130.055	27.0	39	1868.540	24.774	30.0
5	9797.171	129.894	36.5	40	1703.348	22.584	35.5
6	9795.514	129.872	31.4	41	1694.509	22.466	32.2
7	9776.729	129.623	25.8	42	1690.641	22.415	21.5
8	9751.315	129.286	6.6	43	1054.738	13.984	41.1
9	9650.211	127.946	25.8	44	1051.423	13.940	33.5
10	9639.714	127.807	24.8				
11	9624.797	127.609	4.5				
12	6522.073	86.472	6.9				
13	5840.314	77.433	27.8				
14	5808.270	77.008	29.9				
15	5776.226	76.583	29.2				
16	3870.172	51.312	45.4				
17	2563.006	33.981	71.7				
18	2450.853	32.494	12.9				
19	2398.920	31.806	33.1				
20	2388.423	31.667	11.7				
21	2370.191	31.425	29.0				
22	2364.114	31.344	8.2				
23	2237.596	29.667	47.4				
24	2230.966	29.579	82.7				
25	2223.784	29.484	60.2				
26	2219.364	29.425	51.0				
27	2213.839	29.352	38.4				
28	2206.105	29.249	70.1				
29	2203.895	29.220	87.5				
30	2199.475	29.161	49.9				
31	2191.188	29.052	117.9				
32	2188.425	29.015	101.0				
33	2186.215	28.986	96.1				
34	2081.244	27.594	6.9				
35	2044.228	27.103	65.5				

Figura 27 – Deslocamentos químico do espectro de RMN C^{13} do biodiesel metílico de girassol.

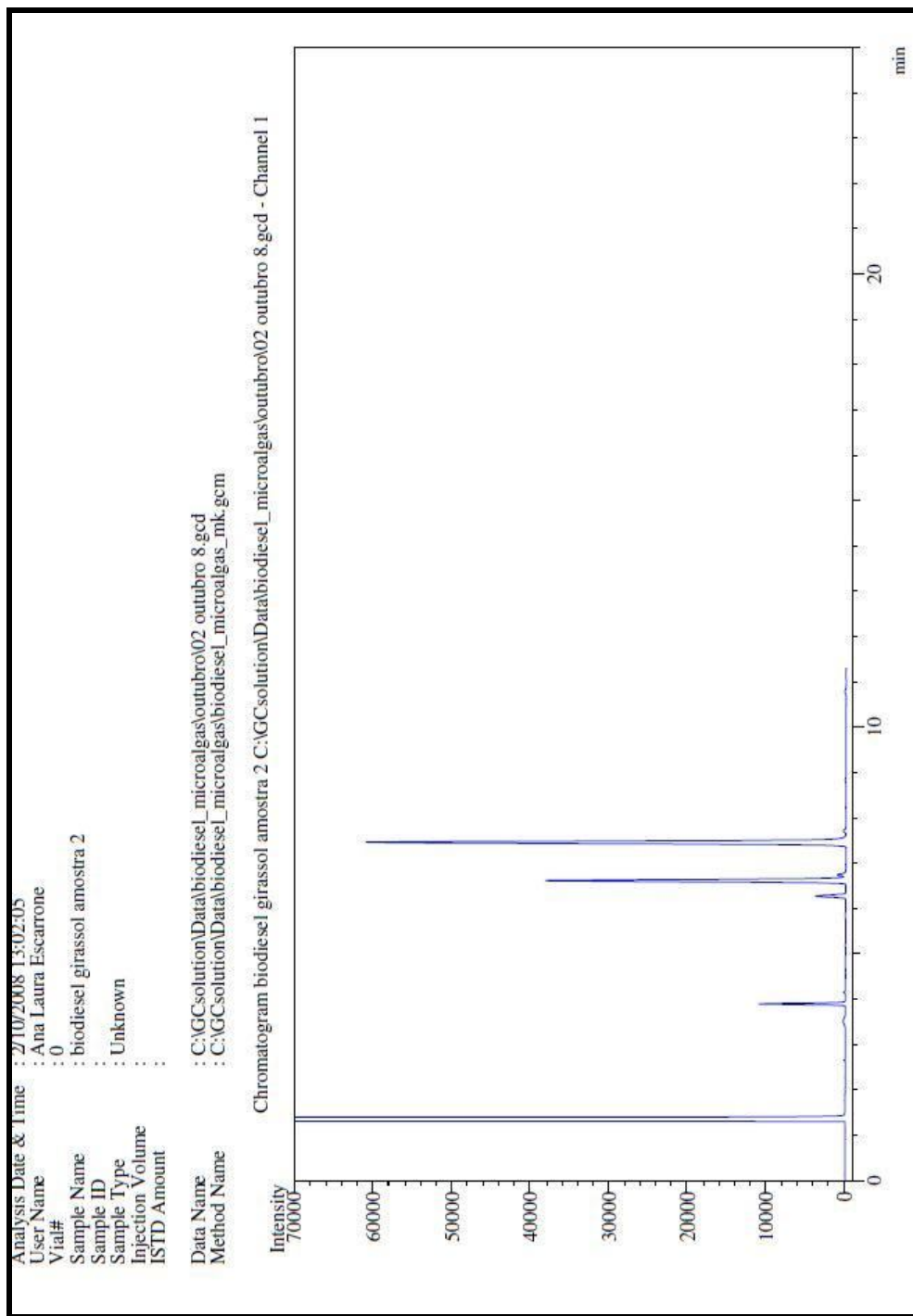


Figura 28 – Cromatograma com os principais ácidos graxos presentes no biodiesel metílico de girassol.

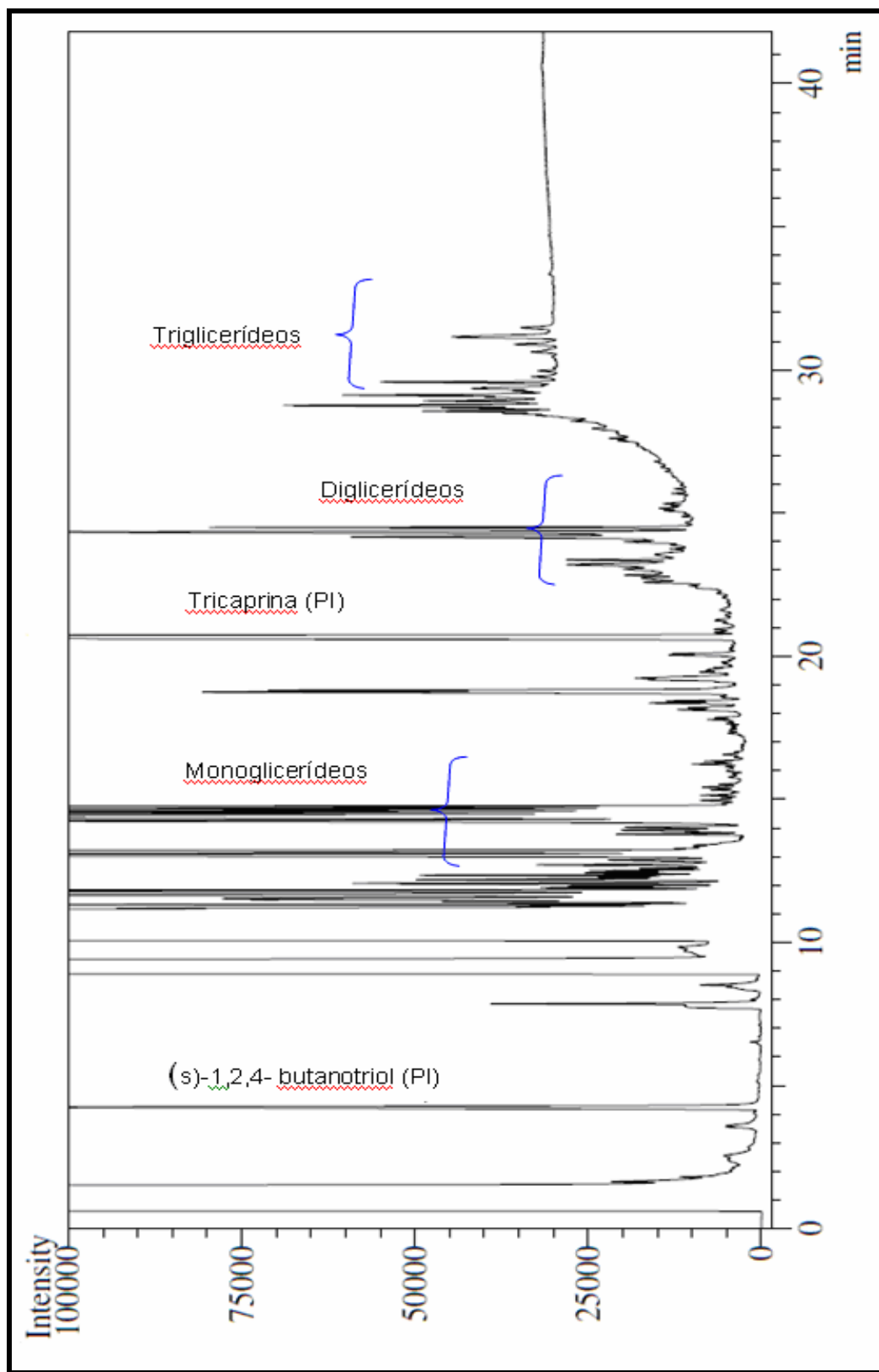


Figura 29– Espectro de identificação de mono-, di- e triglicerídeos do biodiesel etílico de girassol.

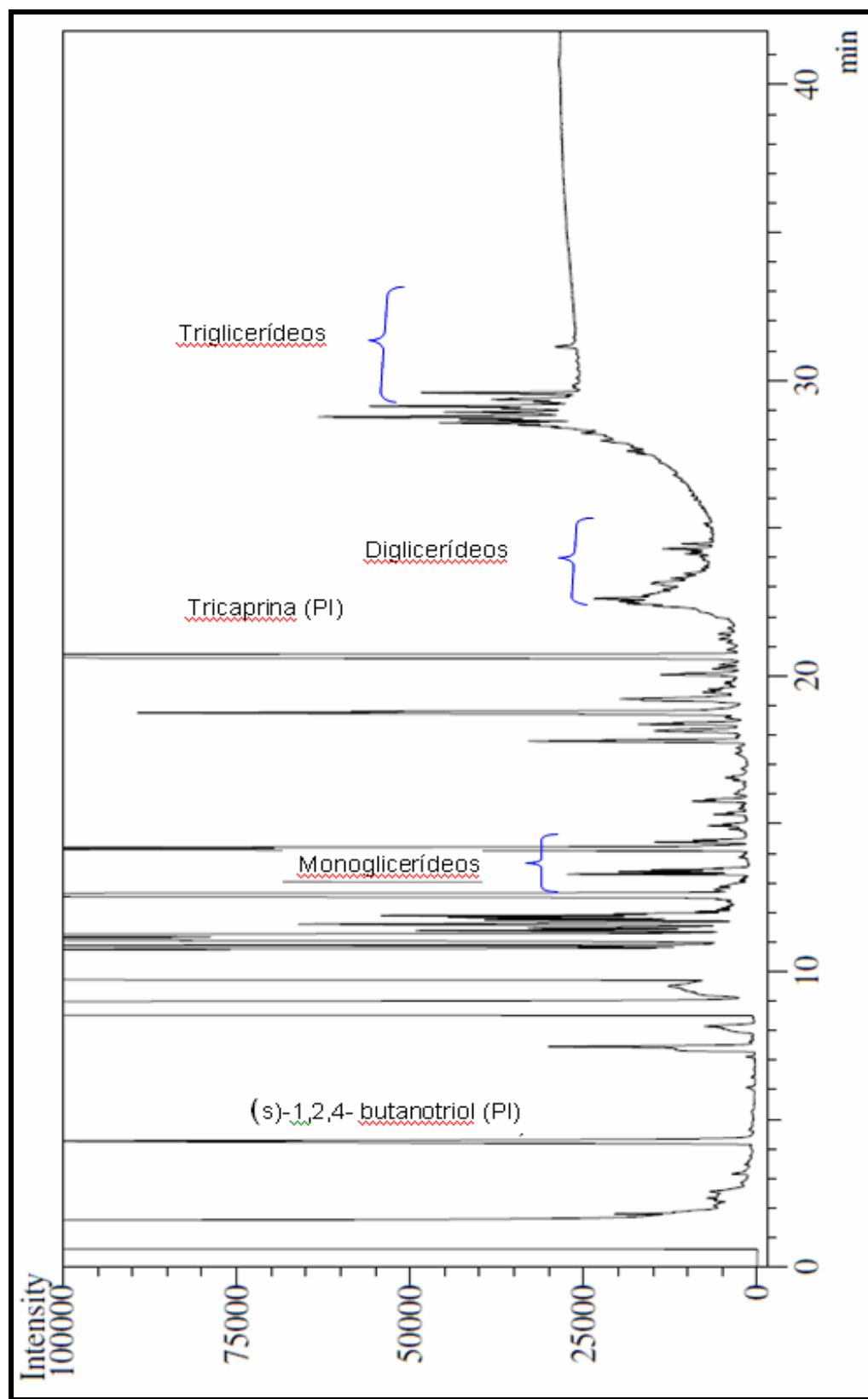


Figura 30 – Espectro de identificação de mono-, di- e triglicéridos do biodiesel metílico de girassol.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1 MARCHETTI, J.M.; MIGUEL, V.U.; ERRAZU, A.F.; Possible methods for biodiesel production. **Renew. Sust. Energ. Rev.** ; 11; 2007; 1300-1311.

2 CHISTI, Y.; Biodiesel from microalgae. **Biotechnol. Adv.**; 25; 2007; 294-306.

3 MA, F.; HANNA, M. A.; Biodiesel production: a review. **Bioresource Technol.**; 70; 1999; 1-15.

4 MORÓN-VILLARREYES, J.A.; SOLDI, C.; AMORIM, A.M.; PIZZOLATTI, M.G.; MENDONÇA JR, A.P.; MONTES D'OCA, M.G.; Diesel/biodiesel proportion for by-compression ignition engines, **Fuel**; 86; 2007; 1977-1982.

5 American Society Testing Methods. D6751. EUA
<http://www.astm.org/Standards/D6751.htm> acessado em 26/02/2010.

6 PLANCK, C.; LORBEER, E.; Simultaneous determination of glycerol, and mono-, di- and triglycerides in vegetable oil methyl esters by capillary gas chromatography. **J. Chromatogr. A**; 697; 1995; 461-468.

7 Agência Nacional do Petróleo – Disponível em
<http://www.anp.gov.br/leg/legislação.asp> acesso em 26/02/2010

8 FREEDMAN, B.; PRYDE, E.H.; MOUNDS, T.L.; Variables affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetable oils. **J. Am. Oil Chem. Soc.** 61; 1984; 1638-1643.

9 KWIECIEN, J.; HÁJEK, M.; SKOPAL, F.; The effect on the acidity of rapeseed oil on its transesterification. **Bioresource Technol.** 100; 2009; 5555-5559.

10 LOTERO, E.; LIU, Y.; LOPEZ, D. E.; SUWANNAKARN, K.; BRUCE, D. A.; GOODWIN JR., J. G.; Synthesis of biodiesel via acid catalysis. **Ind. Eng. Chem. Res.**; 44; 2005; 5353-5363.

11 LÔBO, L.P.; FERREIRA, S.L.C.; CRUZ, S.C.; Biodiesel: Parâmetros de qualidade e métodos analíticos. **Quím. Nova**; 6; 2009; 1596-1608.

12 FERRARI, R.A.; OLIVEIRA, V.S.; SCABIO, A.; Biodiesel de soja – taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físico-química e consumo em gerador de energia. **Quim. Nova**; 2004; 1-5.

13 SCHUCHARDT, U.; GARCIA, C. M.; TEIXEIRA, S.; MARCINIUK, L. L.; Matérias-primas alternativas para produção de biodiesel por catálise ácida. **Biodiesel**; 300-303.

14 LIMA, D.G.; SOARES, V.C.D.; RIBEIRO,E.B.; CARVALHO, D.A.; CARDOSO,E.C.V.; RASSI, F.C.; MUNDIM, K.C.; RUBIM, J.C.; SUAREZ, P.A.Z.; Diesel-like fuel obtained by pyrolysis of vegetable oils; **J Anal. Appl. Pyrolysis**; 71; 2004; 987-996.

15 NASCIMENTO, M.G.; COSTA NETO, P.R.; MAZZUCO, L.M.; Biotransformação de óleos e gorduras: utilização de lipases para obtenção de biocombustível. **Biociência e Desenvolvimento**; 19; 2001; 28-31.

16 VYAS, A.P.; VERMA, J.L.; SUBRAHMANYAM, N.; A review on FAME production processes. **Fuel**. 89; 2010; 1–9.

17 MEHER, L.C.; VIDYA SAGAR, D.; NAIK, S.N.; Technical aspects of biodiesel production by transesterification. **Renew. Sust. Energ. Rev.**; 10; 2006; 248-268.

18 KONTOMINAS, M.G. ; GEORGOGIANNI, K.G. ; POMONIS, P.J. ; AVLONITIS, D. ; GERGIS, V. ; Alkaline conventional and in situ transesterification of cottonseed oil for the production of biodiesel. **Energ. Fuel** ;22 ; 2008; 2110-2115.

19 FUKUDA, H.; KONDO, A.; NODA, H.; Biodiesel fuel production by transesterification of oils. **J. Biosci. Bioeng.**; 2001; 92; 405–16.

20 MOSER, B.R.; Biodiesel production, properties, and feedstocks. **In Vitro Cell. Dev. Biol.**; 45; 2009; 229-266.

21 KNOTHE, G.; Dependence of biodiesel fuel properties on the structure of fatty acid alkyl esters. **Fuel Process. Technol.**; 86; 2005; 1059-1070.

22 VICENTE, G.; MARTINEZ, M.; Integrated biodiesel production: a comparison of different homogeneous catalysts systems. **Bioresource Technol.**; 92; 2004; 297-305.

23 DEMIRBAS, A.; Biodiesel production via non-catalytic SCF method and biodiesel fuel characteristics. **Energ. Convers. Manage.**; 47; 2006; 2271-2282.

24 Diário Oficial da União de 20 de março de 2008 – Resolução ANP nº007 de 19 de março de 2008.

25 CANAKCI, M.; VAN GERPEN, J.; Biodiesel production via acid catalysis. **Trans. ASAE**; 42; 1999; 1203-1210.

26 CANAKCI, M.; VAN GERPEN, J.; Biodiesel production from oils and fats with high free fatty acids. **Trans. ASAE**; 44; 2001; 1429-1436.

27 NAIK, M.; MEHER, L.C.; NAIK, S.N.; DAS, L.M.; Production of biodiesel from high free fatty acid karanja (*Pongamia Pinnata*) oil. **Biomass Bioenerg.**; 32; 2008; 354-357.

28 ZHANG, Y.; DUBÉ, M.A.; MCLEAN, D.D.; KATES, M.; Biodiesel production from waste cooking oil: 1. Process design and technological assessment. **Bioresource Technol.**; 89; 2003; 1.

29 MBARAKA, I.K.; RADU, D.R.; LIN, V.S.Y.; SHANKAS, B.H.; Organosulfonic acid-functionalized mesoporous silicas for the esterification of fatty acid. **J. Catal.**; 219; 2003; 329-336.

30 RASHID, U.; ANWAR, F.; Production of biodiesel through optimized alkaline – catalyzed transesterification of rapeseed oil. **Fuel**; 87; 2008; 265-273.

31 KUMAR TIWARI, A.K.; KUMAR, A.; RAHEMAN, H.; Biodiesel production from jatropha oil (*Jatropha Curcas*) with high free fatty acids: An optimized process. **Biomass Bioenerg.**; 31; 2007; 569-575.

32 PARK, J.Y.; KIM, D.K.; WANG, Z.M.; LU, P.; PARK, S.C.; LE, J.S.; Production and characterization of biodiesel from tung oil. **Appl. Biochem. Biotech.**; 148; 2008; 109-117.

-
- 33 MIAO, X. WU, Q. Biodiesel production from heterotrophic microalgae oil. **Bioresource Technol.**; 97; 2006; 841-846.
- 34 ZHANG, J.; JIANG, L.; Acid-catalyzed esterification of *Zanthoxylum bungeanum* seed oil with high free fatty acids for biodiesel production. **Bioresource Technol.**; 99; 2008; 8995-8998.
- 35 RASHID, U.; ANWAR, F.; MOSER, B.R.; ASHRAF, S.; Production of sunflower oil methyl esters by optimized alkali-catalyzed methanolysis. **Biomass Bioenerg.**; 32; 2008; 1202-1205.
- 36 SUN, H.; DING, Y.; DUAN, J.; ZHANG, Q.; WANG, Z.; LOU, H.; ZHENG, X.; Transesterification of sunflower oil to biodiesel on ZrO_2 supported La_2O_3 catalyst. **Bioresource Technol.**; 101; 2010; 953-958.
- 37 LEUNG, D.Y.C.; WU, X.; LEUNG, M.K.H.; A review on biodiesel production using catalyzed transesterification. **Applied Energ.**; 2010; 1083-1095.
- 38 VICENTE, G.; COTERON, A.; MARTÍNEZ, M.; ARACIL, J.; Application of the factorial design of experiments and response surface methodology to optimize biodiesel production. **Ind. Crops Prod.**; 8,1998; 29–35.
- 39 SAKA S.; KUSDIANA D.; Biodiesel fuel from rapeseed oil as prepared in supercritical methanol. **Fuel**; 80; 2001; 225-231.
- 40 KUSDIANA D.; SAKA S.; Effects of water on biodiesel fuel production by supercritical methanol treatment. **Bioresource Technol.**; 91; 2004; 289-295.
- 41 BOOCOCK 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 Bioenerg.**; 11; 1996; 43-50.
- 42 SRIVASTAVA, A.; PRASAD, R. Triglycerides-based diesel fuels. **Renew. Sust. Energ. Rev.**; 4; 2000; 111-133.
- 43 HELWANI, Z.; OTHMAN, M.R.; AZIZ, N.; FERNANDO, W.J.N.; KIM, J.; Technologies for production of biodiesel focusing on green catalytic techniques: A Review. **Fuel Process Technol.**; 90; 2009; 1502–1514.

44 FROHLICH, A.; RICE, B.; Evaluation of Camelina sativa oil as a feedstock for biodiesel production. **Ind. Crop. Prod.**; 21; 2005; 25–31.

45 ZHOU, W.; BOOCOOCK, D.B.G.; Phase behavior of the base-catalyzed transesterification of soybean oil; **J. Am. Oil Chem. Soc.**; 83; 2006; 1041-1045.

46 LIU, X.; PIAO, X.; WANG, Y.; ZHU, S.; Calcium ethoxide as a solid base catalyst for the transesterification of soybean oil to biodiesel. **Energ. Fuel**; 22; 2008; 1313-1317.

47 VICENTE, G.; MARTÍNEZ, M.; ARACIL, J.; Integrated biodiesel production: a comparison of different homogeneous catalysts systems. **Bioresource Technol.**; 92; 2004; 297-305.

48 KNOTHE, G.; GERPEN, J.V.; KRAHL, J.; RAMOS, L.P.; **Manual do biodiesel**; São Paulo; ed. Blucher; 2006 pg 141.

49 SCHUCHARDT, U.; SERCHELI, R.; VARGAS, R.M.; Transesterification of Vegetable Oils: a Review. **J. Braz. Chem. Soc.**; 1998; 199-210.

50 FREEDMAN, B.; BUTTERFIELD, R.O.; PRYDE, E.H.; Transesterification kinetics of soybean oil. **J. Am. Oil Chem. Soc.**; 63; 1986; 1375-1380.

51 ENCINER, J.M; GONZALEZ, J.F.; RODRIGUEZ, J.J.; TAJEDOR, A.; Biodiesels fuel from vegetable oils: transesterification of Cynara cardunculus L. oils with ethanol. **Energ. Fuel**; 16; 2002; 443 – 450.

52 ZHOU, W.; KONAR, S.K.; BOOCOOCK, D.G.V.; Ethyl esters from the single-phase base-catalyzed ethanolysis of vegetable oils. **J. Am. Oil Chem. Soc.**; 80; 2003; 367–371.

53 GEORGOGIANNI, K.G.; KONTOMINAS, M.G.; POMONIS, P.J.; AVLONTIS, D.; GERGIS, V.; Conventional and in situ transesterification of sunflower seed oil for the production of biodiesel. **Fuel Process. Technol.**; 89; 2008; 503-509.

54 MENEGHETTI, S.M.P.; MENEGHETTI, M.R.; WOLF, C.R.; SILVA, E.C.; LIMA, G.E.S.; DE LIRA SILVA, L.; SERRA, T.M.; CAUDURO, F.; DE OLIVEIRA, L.G.;

Biodiesel from castor oil: a comparison of ethanolysis versus methanolysis. **Energ. Fuel**; 20; 2006; 2262-2265.

55 RASHID, U.; ANWAR, F.; MOSER, B.R.; ASHRAF, S.; Production of sunflower oil methyl esters by optimized alkali-catalyzed methanolysis. **Biomass Bioenerg**; 32; 2008; 1202-1205.

56 RASHID, U.; ANWAR, F.; Production of biodiesel through base-catalysed transesterification of safflower oil using an optimized protocol. **Energ. Fuel**; 22; 2008; 1306-1312.

57 KUMARTI WARI, A.K.; KUMAR, A.; RAHEMAN, H.; Biodiesel production from jatropha oil (*jatropha curcas*) with high free fatty acids: An optimized process. **Biomass Bioenerg**. 31; 2007; 2027-2033.

58 KULKARNI, M.G.; DALAI, A.K.; BAKHSHI, N.N.; Transesterification of canola oil in mixed methanol/ethanol system and use of esters as lubricity additive. **Bioresource Technol.**; 98; 2007; 2027-2033.

59 MAHAJAN, S.; KONAR, S.K.; BOOCOCK, D.G.B.; Standard biodiesel from soybean oil by a single chemical reaction. **J. Am. Oil Chem. Soc.**; 83; 2006; 641-644.

60 BOOCOCK, D.G.B.; KONAR, S.K.; MAO, V.; LEE, C.; BULIGAN, S.; Fast formation of high-purity methyl esters from vegetable oils. **J. Am. Oil. Chem. Soc.**; 75; 1998; 1167-1172.

61 BRECCIA, A.; ESPOSITO, B.; BRECCIA, F.G.; FINI, A. Reaction between methanol and commercial seed oils under microwave irradiation. **J. Microwave Power EE**; 34; 1999; 3-8.

62 STAVARACHE, C.E.; VINATORU, M.; NISHIMURA, R.; MAEDA, Y.; Conversion of vegetable oil to biodiesel using ultrasonic irradiation. **Chem. Lett.**; 32; 2003; 716-717.

63 DOMINGOS, A.K.; SAAD, E.B.; WILHELM, H.M.; RAMOS, L.P.; Optimization of the ethanolysis of *Raphanus sativas* (L. var.) crude oil applying the response surface methodology. **Bioresource Technol.**; 99; 2008; 1837-1845.

64 SRIDHARAN, R.; MATHAI, I.M.; Transesterification reactions. **J. Sci. Ind. Res.**; 22; 1974.

65 JOSHI, H.C.; TOLER, J.; MOSER, B.R.; WALKER, T.; Biodiesel from canola oil using a 1:1 mixture of methanol and ethanol. **Eur. J. Lipid. Sci. Technol.**;111; 2009; 464-473. doi: 10.1002/ejlt.200800071

66 HAERTEL, P.; **Desenvolvimento de um novo processo para produção de biodiesel etílico de mamona**. Rio Grande - Furg 2009. Dissertação (Mestrado em Química Tecnológica e Ambiental); Universidade Federal do Rio Grande, Rio Grande, 2009.

67 BERRIOS, M.; SILES, J.; MARTÍN, M.A.; MARTÍN, A.; A Kinetic study of the esterification of free fatty acids (FFA) in sunflower oil. **Fuel**; 86; 2007; 2383-2388.

68 KNOTHE, G.; GERPEN, J.V.; KRAHL, J.; RAMOS, L.P.; **Manual do biodiesel**; São Paulo; ed. Blucher; 2006 pg 141.

69 FERRARI, R.A.; SOUZA, W.L.; Avaliação da estabilidade oxidativa de biodiesel de óleo de girassol com antioxidante. **Quím. Nova**; 32; 2009; 106-109.

70 MORETTO, E.; FETT, R.; **Óleos e Gorduras Vegetais: Processamento e Análise**; Santa Catarina; Ed. UFSC; 2ª Edição, 1989.

71 Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemistry Society, 5th End., AOCS Press, Champaign, 1997, Method Ca 5a-40.