

LAÍS PASTRE DILL

**OBTENÇÃO DE ÉSTERES ETÍLICOS A PARTIR DE MISCELAS ETANÓLICAS DE
ÓLEO VEGETAL UTILIZANDO CATALISADORES HETEROGÊNEOS QUÍMICOS**

**PALOTINA
2012**

LAÍS PASTRE DILL

**OBTENÇÃO DE ÉSTERES ETÍLICOS A PARTIR DE MISCELAS ETANÓLICAS DE
ÓLEO VEGETAL UTILIZANDO CATALISADORES HETEROGÊNEOS QUÍMICOS**

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado como requisito parcial para
conclusão do Curso Superior de
Tecnologia em Biocombustíveis da
Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Helton José Alves

**PALOTINA
2012**

Aos meus pais, Anselmo e Dione,
Dedico

AGRADECIMENTOS

Acima de tudo, a Deus, pela vida e por sempre me acompanhar.

Ao Prof. Dr. Helton José Alves, pela orientação, apoio, ensinamentos e confiança dedicados a mim.

A Prof. Dra. Thais Vieira pela acolhida, disponibilidade e contribuições para a realização deste trabalho.

A toda equipe do Laboratório de Óleos e Gorduras e do Departamento de Agroindústria, Alimentos e Nutrição pelo apoio, auxílio laboratorial e principalmente pela amizade.

Aos colegas de pesquisa, Samuel e Larissa, pela ajuda, dedicação e amizade.

Aos colegas de curso, Débora, Vinícius, Mateus Urio e André, por todas as conversas e conselhos que foram fundamentais para a elaboração do trabalho.

Ao meu pai Anselmo e minha mãe Dione por todo amor, paciência e dedicação.

Ao meu irmão Lucas, pelo apoio e consideração por mim.

A minha amiga Rafaela por me acolher durante a estadia em Piracicaba-SP, pela amizade e companheirismo.

As minhas amigas Soili, Simone, Alice e Karine por todos os momentos juntas, pelas conversas e constante bom humor.

A todos que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

O homem é a parte da natureza e a sua guerra contra a natureza é inevitavelmente uma guerra contra si mesmo. Temos pela frente um desafio como nunca a humanidade teve, de provar nossa maturidade e nosso domínio, não da natureza, mas de nós mesmos.

Rachel Carson

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	vii
LISTA DE TABELAS.....	viii
RESUMO.....	ix
1. INTRODUÇÃO	10
2. OBJETIVO GERAL	13
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	13
3.1 Biodiesel: Definição.....	13
3.2 Histórico	14
3.3 Produção Mundial e Nacional.....	15
3.4 Matérias-primas para a Produção de Biodiesel.....	17
3.5 Óleos e Gorduras	19
3.6 Soja	23
3.7 Etanol	24
3.8 Catalisadores Heterogêneos	27
3.8.1 Peneiras moleculares mesoporosas.....	30
3.8.2 Argilas modificadas	33
3.9 Extração de Óleo.....	36
3.9.1 Extração por prensagem	36
3.9.2 Extração com solvente	36
3.9.2.1 Solventes de extração	37
3.9.2.2 Extração com etanol.....	39
3.10 Refino de Óleo	43
3.11 Produção de Biodiesel.....	43
3.11.1 Transesterificação	43

3.11.1.1 Catalisadores homogêneos e heterogêneos	45
3.11.1.2 Etanol e metanol.....	48
3.11.1.3 Produção de glicerina	49
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	51
4.1 Caracterização da Soja, Miscela e Biodiesel.....	52
4.1.1 Umidade	52
4.1.2 Teor de lipídios	52
4.1.3 Grau alcoólico	53
4.1.4 Acidez.....	53
4.1.5 Material não volátil.....	54
4.1.6 Extração de óleo com etanol	54
4.1.7 Eficiência da extração	56
4.1.8 Transesterificação etílica a partir da miscela oleosa com catalisadores heterogêneos	57
4.1.9 Purificação do biodiesel.....	59
4.1.10 Teor de ésteres	59
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	60
5.1 Extração do Óleo.....	60
5.2 Caracterização das Miscelas.....	61
5.3 Produção de Biodiesel a Partir da Miscela Oleosa com Catalisadores Heterogêneos.....	63
6. CONCLUSÕES	66
REFERÊNCIAS	66

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Evolução anual da produção, da demanda compulsória e da capacidade nominal autorizada pela anp no país.....	16
Figura 2 - Matérias-primas utilizadas para a produção de biodiesel (perfil nacional).....	17
Figura 3 - Oleaginosas produzidas por região.....	18
Figura 4 - Estrutura química do triacilglicerol.....	19
Figura 5 - Estrutura química do ácido esteárico.....	20
Figura 6 - Estrutura química do ácido linoleico.....	20
Figura 7 - Evolução da produção brasileira de cana-de-açúcar.....	26
Figura 8 - Evolução da produção brasileira de etanol.....	27
Figura 9 - Fenômenos de interação em catalisadores de brönsted-lowry: (a) interação de alcoóis com a superfície de uma zeólita básica; (b) adsorção de alcoóis na superfície de sólidos ácidos contendo sais de amônio quaternário; (c) protonação do grupo.....	28
Figura 10 - Mecanismo de esterificação em meio heterogêneo. “L” representa o sítio ácido de lewis e “R”, o radical o ácido graxo.....	29
Figura 11 - Mecanismo de transesterificação em meio heterogêneo. “B” representa o sítio básico de lewis, “R1” e “R2” são radicais.....	30
Figura 12 - Estrutura das peneiras moleculares MCM-41, MCM-48 E MCM-50.....	31
Figura 13: Estrutura da peneira molecular mcm-41 e disposição dos grupos sio ⁻ na boca dos poros.....	32
Figura 14 - Reação de transesterificação.....	44
Figura 15 - Esquema para extração do óleo com etanol e armazenamento das mistelas.....	55
Figura 16 - Equipamento para a extração do óleo com etanol e armazenamento das mistelas.....	55
Figura 17 - Reator e sistema adaptado com banho de óleo.....	57
Figura 18 - Mistela de cada banho após resfriamento. camada superior mistela pobre em óleo e camada inferior = mistela rica em óleo.....	59

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição em ácidos graxos (%) das matérias-primas graxas potenciais para a produção de biodiesel.....	21
Tabela 2 - Polaridade de solventes.....	38
Tabela 3 - Delineamento experimental (planejamento fatorial com ponto central 2 ²) para transesterificação de miscela com peneira molecular [CTA]Si-MCM-41..	58
Tabela 4 - Delineamento experimental (planejamento fatorial com ponto central 2 ²) para transesterificação de miscela com argila modificada.....	58
Tabela 5 - Composição e caracterização da miscela rica proveniente do ensaio de extração de óleo de soja com 4 banhos de imersão.....	61
Tabela 6 - Resultados para o delineamento experimental (planejamento fatorial com ponto central 2 ²) para transesterificação de miscela com peneira molecular [CTA]Si-MCM-41.....	64
Tabela 7 - Resultados para o delineamento experimental (planejamento fatorial com ponto central 2 ²) para transesterificação de miscela com argila modificada..	65

RESUMO

O sistema convencional para a obtenção de óleos vegetais é a prensagem da matéria-prima seguida da extração com n-hexano. A utilização do solvente alcoólico etanol alternativamente ao hexano na extração de óleos vegetais gera benefícios ambientais e econômicos. A miscela obtida desta extração se torna o meio ideal para a reação de transesterificação e a reação pode ocorrer na presença tanto de catalisadores homogêneos como heterogêneos, os últimos apresentando as vantagens de não gerar resíduos que necessitam de tratamento, simplificação dos processos de purificação posteriores à reação de transesterificação e possibilidade de reutilização. Para este estudo foi realizada a extração de óleo de soja com etanol para a obtenção de misturas etanólicas de óleo vegetal, as quais foram caracterizadas e a partir da miscela rica em óleo foi realizada uma série de ensaios reacionais de transesterificação com utilização de diferentes catalisadores heterogêneos. Este trabalho demonstrou a necessidade de aperfeiçoamento das condições da transesterificação de miscela oleosa utilizando catalisadores heterogêneos químicos.

1. INTRODUÇÃO

No atual cenário do setor energético predominam a larga utilização de fontes não renováveis e o elevado consumo de energia. Estes combustíveis, sendo extraídos a um ritmo superior ao que se formam, correm o risco de desaparecer a breve prazo, por isso e pelo fato destes serem destaque pela causa da poluição ambiental é necessário que se busquem fontes de energias alternativas.

O agronegócio brasileiro é marcado pela produção de sementes, das quais se extrai o óleo, tanto para formulação de alimentos, como cosméticos e fármacos. Com a atual necessidade de novas fontes de energia, tem-se considerado o uso de óleos vegetais para fins energéticos, como é o caso da produção de biodiesel. Sendo assim percebe-se a ampliação do interesse do governo, empresas privadas e instituições de pesquisa na melhoria dos processos de extração do óleo e de produção de tal biocombustível (FREITAS *et al.*, 2007). O biodiesel é vantajoso, pois apresenta um perfil de emissão de compostos da combustão favorável, produzindo muito menos monóxido de carbono, dióxido de enxofre e hidrocarbonetos não queimados, quando comparado ao diesel de petróleo (CHEN *et al.*, 2009; GUERREIRO *et al.*, 2010).

De acordo com Bockisch (2006), citado por Correia (2009), um solvente ideal para a extração de óleos deve apresentar as seguintes propriedades:

a) Ter alta solubilidade em óleo em baixas temperaturas; b) ter alta seletividade pela substância a ser extraída, no caso, os triglicerídeos; c) ser inerte quimicamente, evitando reações paralelas e protegendo os equipamentos; d) ter baixa viscosidade e tensão de superfície para garantir boa percolação e umedecimento superficial; e) ser imiscível em água, que deve ser facilmente removida; g) possuir baixo ponto ou faixa de ebulição e baixo calor de evaporação; e i) ser pouco poluente.

Tradicionalmente, a obtenção de óleos vegetais é feita por prensagem da matéria-prima seguida da extração com n-hexano, o qual é utilizado por ser totalmente apolar e dissolver prontamente o óleo, ter baixo calor latente de ebulição, não atacar as canalizações e os aparelhos com os quais tem contato. Por outro lado, este solvente é inflamável e mais denso que o ar, o que pode ser prejudicial à saúde pública, pois para cada tonelada de grão processado, cerca de 2L de solvente são

perdidos para o meio ambiente, resultando em emissão de gases do efeito estufa (FREITAS *et al.*, 2007).

A utilização do solvente alcoólico etanol alternativamente ao hexano na extração de óleos vegetais possui vantagens ambientais, já que o solvente é produzido por via biotecnológica, não gera resíduos tóxicos, apresenta menor risco de manuseio por seu menor grau de inflamabilidade, é considerado seguro para a saúde humana e gera economia, pois o etanol é produzido em larga escala no Brasil e pode ser facilmente recuperado, para posterior reutilização no processo (TOMAZIN JUNIOR, 2008).

Além disso, outra vantagem de se substituir o hexano é a eliminação de alguns processos necessários ao tratamento do farelo de soja, pois de acordo com Tomazin Junior (2008) o farelo após a extração do óleo com etanol apresenta-se claro, isento de compostos antinutricionais, com elevado teor de proteína (48%), aroma e sabor mais agradável, além da baixa toxicidade do solvente, sendo próprio para alimentação animal.

Segundo Tomazin Junior (2008), apesar de inúmeras vantagens, a extração com etanol apresenta um custo adicional, devido à sua recuperação para retorno no processo, é preciso realizar a evaporação do solvente, seguida de desidratação do álcool. Considerando que a reação de transesterificação, que dá origem ao produto biodiesel, ocorre devido à interação entre álcool e óleo na presença de um catalisador, surge a possibilidade de se extrair o óleo vegetal com etanol e utilizar a miscela oleosa formada como matéria-prima. Assim, a etapa de evaporação é eliminada e a miscela se torna o meio ideal para a reação de produção de ésteres etílicos.

Para realizar a extração com etanol, deve-se conduzir o processo à temperatura de ebulição do solvente, 78 °C, e com base em testes reportados na literatura a proporção de soja laminada:etanol deve ser de 2:1 m/v (TOMAZIN JUNIOR, 2008; SANGALETTI *et al.*, 2011).

Sangaletti (2012) encontrou bons resultados, com eficiência de até 83%, para a extração com etanol, à temperatura de 78 °C, proporção de soja:etanol de 2:1 e realizando três banhos com miscela pobre e um último banho com etanol a 99% como opção para a extração de óleo de lâminas de soja.

Conforme Regitano-d'Arce (1985) a tecnologia proposta pode ser estendida a diferentes oleaginosas de interesse comercial. Para a produção de biodiesel, ostenta a vantagem do óleo obtido da extração com etanol apresentar baixos teores de ácidos graxos livres e fosfolipídios que são deslocados para a fase álcool durante o resfriamento da miscela.

A escolha do etanol como solvente também é importante pelo fato deste ser mais miscível com o óleo que o metanol, a reação de transesterificação pode ocorrer em temperaturas mais brandas sem perdas de rendimentos e assim também tem-se a aproximação da indústria de extração de óleo com a usina de produção de biodiesel, diminuindo as distâncias entre esses pilares (TOMAZIN JUNIOR, 2008).

No Brasil, o etanol é um álcool muito produzido a partir da biomassa da cana-de-açúcar. Sendo assim, o biodiesel produzido com etanol pode ser considerado um combustível totalmente renovável. O uso de catalisadores heterogêneos para a produção de biodiesel é mais uma vantagem ambiental e pode eliminar alguns dos custos de processos adicionais associados ao uso dos catalisadores homogêneos, como corrosão, neutralização, remoção de resíduos do catalisador, dentre outros (GHESTI *et al.*, 2012).

A busca por novos catalisadores se faz necessária com o intuito de redução dos processos de purificação posteriores à reação de transesterificação. Este fato promove uma simplificação do processo com a valorização dos produtos de alta qualidade gerados (CORREIA, 2009).

De acordo com Moraes *et al.* (2009), a literatura reporta que hoje já se conhecem mais de trezentos tipos de sólidos ácidos ou básicos que foram desenvolvidos como catalisadores nos últimos 40 anos, demonstrando com isso o grande interesse nessa área de pesquisa. Dentre eles, Ghesti *et al.* (2012) cita resinas aniônicas, óxidos (SnO, MgO, ZnO, etc.), óxidos suportados (WO/ZrO₂/Al₂O₃, KNO₃/Al₂O₃, NaOH/γ-Al₂O₃, etc.), óxidos sulfatados (SO₄²⁻/ZrO₂, SO₄²⁻/SnO₂), materiais mesoporosos e zeólitas (NaOx/NaX, ETS-10, etc.), entre outros.

Na catálise heterogênea o catalisador e os reagentes constituem fases diferentes, onde geralmente o catalisador é um sólido e os reagentes são líquidos. Neste caso a reação química ocorre na interface entre as fases e a sua velocidade será, a princípio, proporcional à respectiva área disponível na superfície do catalisador (FIGUEIREDO & RAMÔA, 1989; CLARK & RHODES, 2000).

Trabalhos científicos sobre a transesterificação homogênea a partir de miscela oleosa têm sido divulgados. Saad *et al.* (2008) e Tomazin Junior (2008) estudaram a viabilidade de esterificação direta da miscela oleosa com metóxido de sódio na concentração de 1%, como catalisador, produzindo biodiesel com rendimento aproximado de 92%.

Sangaletti (2012) estudou a transesterificação direta da miscela etanólica de óleo de soja com catalisador químico (NaOH) e com enzima Novozym[®] 435. Para a catálise química as condições reacionais foram: razão molar 1:12, concentração de catalisador 0,67% e temperatura 30 °C, por 60 minutos sob agitação constante, o que resultou em um rendimento de 97,2% em ésteres etílicos. Para a catálise enzimática as condições experimentais foram: temperatura de 40 °C, razão molar 1:4,5 e concentração de catalisador 9,5% por 24 horas, com efeito de uma conversão máxima de 85,4%.

De acordo com a literatura, o número de trabalhos que utilizam catálise heterogênea em reações de transesterificação direta na miscela é restrito. Sendo assim, a pesquisa desenvolvida é essencial para a evolução desta área.

2. OBJETIVO GERAL

Esta pesquisa teve como objetivo o estudo da extração de óleo vegetal com etanol para produção de biodiesel, através da transesterificação direta do produto da extração do óleo vegetal com etanol, a miscela oleosa, utilizando catalisadores químicos heterogêneos.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Biodiesel: Definição

O biodiesel é um combustível derivado de fontes renováveis, alternativo ao petrodiesel, que possibilita a substituição do óleo diesel fóssil, sem modificações no motor (ENWEREMADU & MBARAWA, 2009; LEUNG *et al.*, 2010).

De acordo com a ANP (Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis), os dois principais biocombustíveis líquidos usados no Brasil são o etanol extraído de cana-de-açúcar e, em escala crescente, o biodiesel, que é produzido a partir de óleos ou de gorduras vegetais e animais, e adicionado ao diesel de petróleo em proporções variáveis. Dado o aumento na produção de biodiesel se faz necessário o conhecimento de sua composição, de acordo com a legislação, o que evita equívocos.

Segundo consta no Art. 2º da Resolução nº 14 de 11 de maio de 2012, da ANP, o biodiesel é definido como um combustível composto de alquil ésteres de ácidos carboxílicos de cadeia longa, produzido a partir da transesterificação e/ou esterificação de matérias graxas, de gorduras de origem vegetal ou animal.

3.2 Histórico

No Brasil com a crise do petróleo ocorreu o lançamento do Programa Nacional do Álcool Combustível (Pró-Álcool), consagrado atualmente por seu sucesso estratégico, tecnológico e comercial. Paralelamente ao surgimento do Pró-Álcool cogitou-se sobre o lançamento de um programa com o intuito de se produzir um combustível à base de matérias-primas oleaginosas visando à substituição parcial do diesel de petróleo. Inicialmente, esse programa foi chamado de “Pró-Óleo” por uns, ou de “Pró-Diesel” por outros. Entretanto, o “Pró- Óleo” permaneceu apenas como um projeto ou ideia para o futuro.

Recentemente, o governo federal decidiu-se pelo relançamento do antigo “Pró-Diesel”, denominando-o Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB) (CÂMARA, 2006).

A ação mais importante do PNPB foi a introdução dos biocombustíveis derivados de óleos vegetais e gorduras animais no mercado nacional através da Lei nº 11.097 de 13 de janeiro de 2005. A Lei introduziu o biodiesel na matriz energética brasileira e ampliou a competência administrativa da ANP, que passou desde então a denominar-se Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis e assumiu as atribuições de especificar e fiscalizar a qualidade dos biocombustíveis e garantir o abastecimento do mercado, em defesa do interesse dos consumidores. A

Agência também executa as diretrizes do Conselho Nacional de Política Energética para os biocombustíveis. Esta lei também estabeleceu a adição facultativa de 2% ao diesel de petróleo até janeiro de 2008, quando esta mistura passou a ser obrigatória. Em março de 2008, o Conselho Nacional de Política Energética (CNPE) estipulou o uso obrigatório do B3, ou seja, adição de 3% de biodiesel em mistura ao petrodiesel e, mais recentemente, em janeiro de 2010, foi estipulado o uso obrigatório do B5 (ANP, 2005; DOMINGOS, 2010).

3.3 Produção Mundial e Nacional

De acordo com dados do NBB – National Biodiesel Board (2009) e EBB – European Biodiesel Board (2009) encontrados no trabalho de Domingos (2010), os países que integram a União Europeia e os Estados Unidos são os maiores produtores e usuários de biodiesel no mundo.

Na atualidade, o maior produtor de biodiesel do mundo é os Estados Unidos que atingiu, no ano de 2011, a marca de 4,16 bilhões de litros produzidos (BIODIESEL AMERICA'S ADVANCED BIOFUEL, 2012).

Os números da EBB mostram que, no ano de 2008, os três principais produtores de biodiesel da Europa eram Alemanha, França e Itália, cujas produções somadas corresponderam a 67% de todo o biodiesel produzido na Europa naquele ano. Já no ano de 2010, a Alemanha era a maior produtora de biodiesel, com produção de 3,3 bilhões de litros, seguido da França com 2,2 bilhões de litros e da Espanha, com 1,1 bilhão de litros de biodiesel (EBB, 2012).

A Argentina é um dos grandes produtores latino-americanos de biodiesel, segundo o Governo Argentino, em 2011 o país exportou cerca de 1,67 milhões de litros de biodiesel, que quando somado a outros derivados, tais como farinha e óleo coloca o país no topo dos exportadores de co-produtos da soja (PRESIDENCIA DE LA NACION ARGENTINA, 2012).

Segundo o Boletim mensal de biodiesel da ANP de abril de 2012, atualmente existem 64 plantas produtoras de biodiesel autorizadas pela Agência para operação no Brasil, correspondendo a uma capacidade total autorizada de 19.397,95 m³/dia. Destas 64 plantas, 61 possuem Autorização para Comercialização

do biodiesel produzido, correspondendo a 18.470,25 m³/dia de capacidade autorizada para comercialização (ANP, 2012a).

A Figura 1 demonstra que a produção de biodiesel brasileira segue uma tendência de aumento, iniciando de maneira pouco representativa no ano de 2005 e já a partir de 2010, quando foi estipulado o uso obrigatório do B5, tem-se registrado a propensão da produção seguir esta tendência de aumentar a um ritmo mais acelerado.

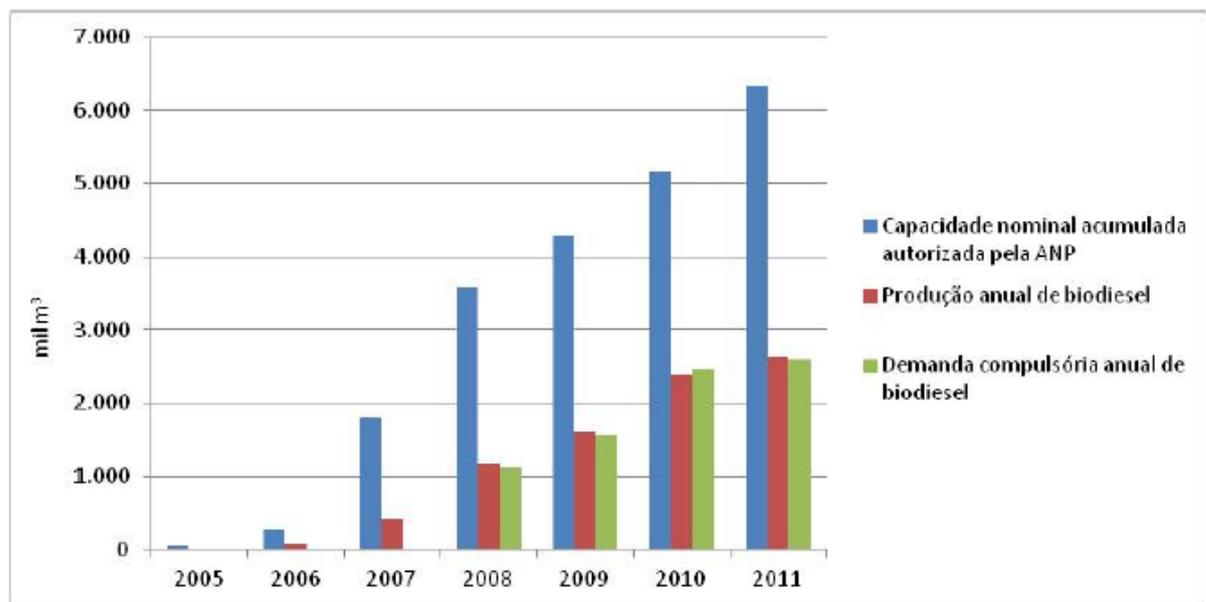


FIGURA 1 - EVOLUÇÃO ANUAL DA PRODUÇÃO, DA DEMANDA COMPULSÓRIA E DA CAPACIDADE NOMINAL AUTORIZADA PELA ANP NO PAÍS.

FUNTE: ANP (2012a)

3.4 Matérias-primas para a Produção de Biodiesel

As matérias-primas potenciais para a produção de biodiesel são óleos e gorduras vegetais ou animais e óleos e gorduras residuais.

Segundo Pousa *et al.* (2007) o Brasil, sendo um país com ampla biodiversidade, oferece diferentes fontes de oleaginosas para produção de biodiesel, dentre elas a soja, mamona, algodão, palma e girassol.

Outra fonte de lipídios para a produção de biodiesel são as microalgas. A elas atribui-se a vantagem de não serem necessários grandes espaços de terra para plantio, e também não serem utilizados como alimento, não comprometendo a produção alimentícia (HUANG *et al.*, 2010).

A Figura 2 exibe o perfil nacional das matérias-primas utilizadas para a produção de biodiesel.

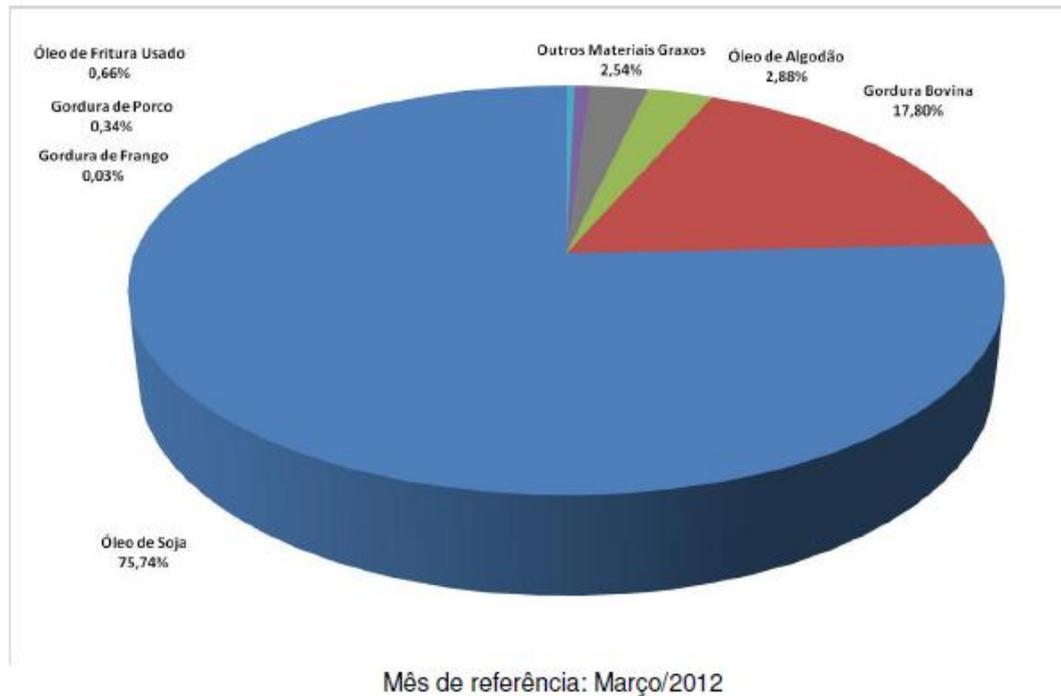


FIGURA 2 - MATÉRIAS-PRIMAS UTILIZADAS PARA A PRODUÇÃO DE BIODIESEL (PERFIL NACIONAL).
 FONTE: ANP (2012a)

A soja é destaque na produção de biodiesel, pois o Brasil é o segundo maior produtor de soja do mundo e a indústria de processamento deste grão é bastante desenvolvida (FRANÇA, 2008).

Seguida da soja, a gordura bovina é a segunda matéria-prima mais utilizada na produção de biodiesel. Porém ela é uma matéria-prima rica em ácidos graxos saturados, resultando em características indesejáveis ao biocombustível, como tendência de apresentar viscosidade e temperatura de congelamento elevada. Com o percentual de adição de 5% de biodiesel no diesel convencional não são encontrados problemas, porém havendo o aumento do percentual de biodiesel no diesel, surgirá a necessidade de alternativas para mitigar esses problemas (CAVALCANTE, 2010).

A terceira matéria-prima mais empregada na produção brasileira de biodiesel é o óleo de algodão. As características físico-químicas do óleo de algodão são consideradas ótimas para obtenção de biodiesel, e conseqüentemente o

biodiesel deste óleo é de alta qualidade, sendo apto a ser utilizado como combustível (UBRABIO, 2010).

A Figura 3 mostra as principais oleaginosas disponíveis em cada região, e a partir disso, a matéria-prima mais adequada para a produção de biodiesel em cada região do país.

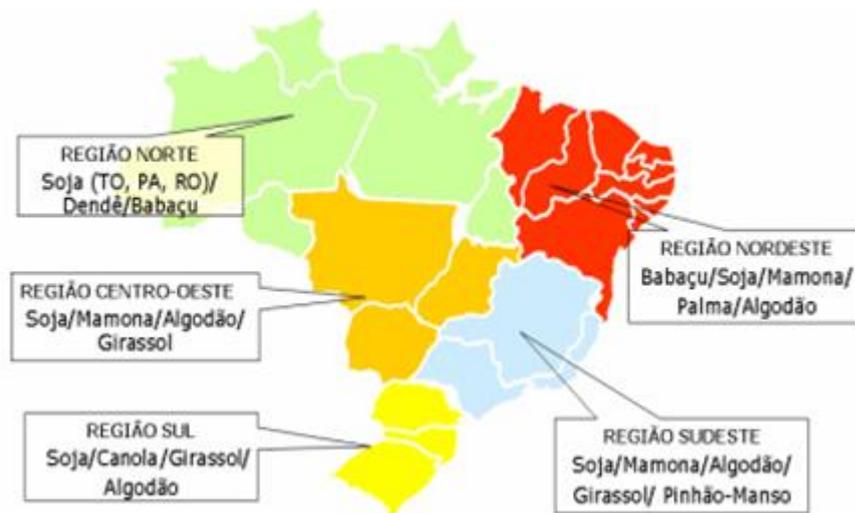


FIGURA 3 - OLEAGINOSAS PRODUZIDAS POR REGIÃO.
 FONTE: CRESTANA (2005), ADAPTADO POR MILLI *et al.* (2011b)

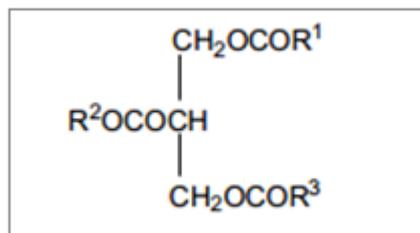
Visto que há uma vasta gama de possibilidades de fontes de óleos e gorduras para a produção de biodiesel deve-se considerar os seguintes fatores para a escolha da matéria-prima: o teor de óleo, a produtividade por unidade de área, a tecnologia de produção e a sua disponibilidade em cada região. Sendo o último aspecto o de maior importância para essa escolha, pois geralmente utiliza-se a matéria graxa de maior abundância não só pelo fato de poder produzir mais combustível, mas pelo fato do estabelecimento de seu preço, pois quanto maior for a disponibilidade no mercado e mais fácil o acesso, menor será o seu preço (KNOTHE *et al.*, 2006).

Como se pode observar na Figura 3 a soja é uma cultura bem estabelecida no país, sendo produzida em todas as regiões. Esta cultura é uma *commodity* muito importante para a economia do país, devido a sua produção em larga escala ela torna-se a oleaginosa mais empregada para a produção de biodiesel.

3.5 Óleos e Gorduras

Os óleos e gorduras vegetais ou animais são triglicerídeos, ou seja, são triésteres de ácidos graxos de cadeias saturadas e/ou insaturadas, contendo de 4 a 26 átomos de carbono em sua cadeia, em que o álcool é o 1, 2, 3-propanotriol (glicerol). De acordo com suas características variáveis, como a estrutura e distribuição dos ácidos graxos nos triacilgliceróis presentes, seus aspectos físicos variam. Encontra-se na natureza ácidos graxos na forma não associada, sendo assim conhecidos como ácidos graxos livres, ou associados formando outras classes de compostos químicos como fosfatídeos e glicerídeos (BABICZ, 2009; MA & HANNA, 1999).

A Figura 4 representa a estrutura química genérica de um triacilglicerol que pode ser encontrado em óleos ou gorduras.



$\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3$: Resíduos de ácidos graxos.

FIGURA 4 - ESTRUTURA QUÍMICA DO TRIACILGLICEROL.
 FONTE: BABICZ (2009)

Ácidos graxos que não contêm nenhuma dupla ligação são chamados de “saturados”, como o ácido esteárico (C18:0) (Figura 5). Já os ácidos graxos que tem duplas ligações são chamados de “insaturados”, como o ácido linoléico (C18:2) (Figura 6) (LAM *et al.*, 2010).

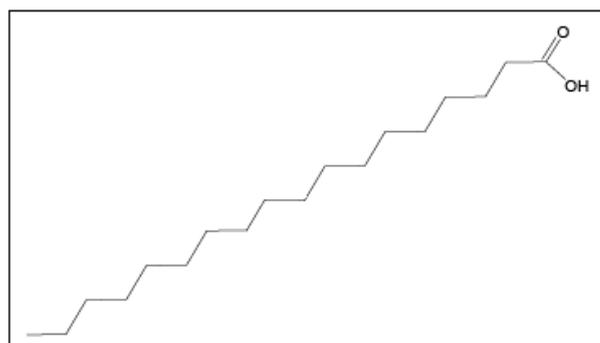


FIGURA 5 – ESTRUTURA QUÍMICA DO ÁCIDO ESTEÁRICO.

FONTE: O AUTOR

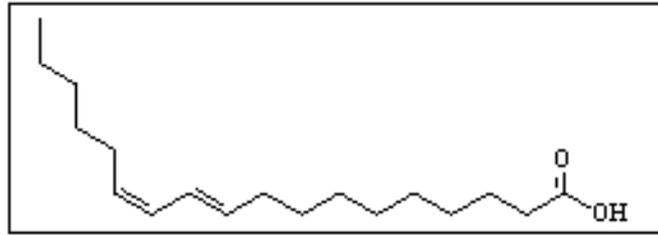


FIGURA 6 – ESTRUTURA QUÍMICA DO ÁCIDO LINOLÉICO.

FONTE: O AUTOR

De acordo com Nichols *et al.* (2003), citados por Babicz (2009), ácidos graxos insaturados podem diferir entre si pela posição da dupla ligação ao longo da cadeia carbônica. Além disso, as duplas ligações podem gerar isômeros cis ou trans.

O Conselho Nacional de Normas e Padrões para Alimentos define a temperatura de 20 °C, como o limite inferior para o ponto de fusão das gorduras, classificando como óleo, quando o ponto de fusão situa-se abaixo de tal temperatura. Este estado depende do perfil de ácidos graxos que compõem o óleo ou a gordura, se suas cadeias carbônicas são saturadas ou insaturadas (MORETTO & FETT, 1998).

As chamadas gorduras tendem a ser saturadas, geralmente são de origem animal e são sólidas a 20 °C. Manteiga, banha, sebo e a gordura da carne são gorduras saturadas. Óleos são insaturados e são líquidos à esta temperatura. Costumam ser de origem vegetal, embora os óleos de peixe também possam ter grande quantidade de ácidos graxos poliinsaturados. Óleos podem ser endurecidos via hidrogenação, processo comum na fabricação de margarinas e gorduras vegetais (BABICZ, 2009).

São substâncias untuosas ao tato e à temperatura ambiente, independente de sua origem. Óleos e gorduras são matérias hidrofóbicas, ou seja, não são solúveis em água, mas são solúveis em diferentes solventes orgânicos (CÂMARA, 2006).

Geralmente, óleos e gorduras vegetais e animais são obtidos na forma bruta através do uso de extração com solventes ou prensagem mecânica, contendo muitas impurezas, como ácidos graxos livres, esteróis e água. De fato, esses ácidos

graxos livres e a água podem ter um efeito significativo na reação de transesterificação, especialmente se for usado um catalisador básico. Eles podem também interferir na separação da glicerina e dos ésteres formados ao fim da reação, porque podem provocar a formação de sabão (LAM *et al.*, 2010).

A Tabela 1 apresenta a porcentagem de ácidos graxos presentes em alguns óleos e gorduras de interesse.

TABELA 1 - COMPOSIÇÃO EM ÁCIDOS GRAXOS (%) DAS MATÉRIAS-PRIMAS GRAXAS POTENCIAIS PARA A PRODUÇÃO DE BIODIESEL.

Matéria-prima	Palmitico C16:0	Palmitoléico C16:1	Estearico C18:0	Oléico C18:1	Linoléico C18:2	Linolênico C18:3	Ricinoléico 12-OH-oléico
Mamona		3,0	3,0	3,0	1,2		89,5
Palma/Dendê	42,6	0,3	4,4	40,5	10,1	0,2	
Girassol	7,1		4,7	25,5	62,4		
Algodão	28,3		0,9	13,3	57,5		
Amendoim	11,4		2,4	48,3	32,0	0,9	
Canola	3,5		0,9	64,4	22,3	8,2	
Pinhão-manso	16,4	1,0	6,2	37,0	39,2		
Soja	11,4		4,4	20,8	53,8	9,3	
Sebo	29,0		24,5	44,5			

FONTE: AKOH *et al.* (2007) E PINTO *et al.* (2005), ADAPTADO POR TOMAZIN JUNIOR (2008)

A soja é a única oleaginosa com escala suficiente para a produção imediata de biodiesel, uma vez que cerca de 90% da produção de óleo no Brasil provém dessa oleaginosa (BELTRÃO & OLIVEIRA, 2008).

De acordo com a Tabela 1, o óleo de soja contém ácidos graxos saturados, ácido palmítico (C16:0) e esteárico (C18:0), entretanto é rico em ácidos graxos insaturados, ácido oléico (C18:1), linoléico (C18:2) e linolênico (C18:3).

Os ácidos graxos insaturados se destacam da fração lipídica do óleo de soja por serem facilmente oxidados, sendo o número de insaturações nas moléculas correspondentes um fator decisivo para a velocidade da reação de oxidação. Característica que inevitavelmente é repassada aos correspondentes ésteres metílicos ou etílicos (biodiesel) obtidos a partir do óleo de soja (BELTRÃO & OLIVEIRA, 2008).

Para óleos utilizados na alimentação humana, a redução de ácido palmítico e esteárico é desejável, pois diminuiria o conteúdo de gordura saturada

consumida, visando melhorar a saúde cardiovascular. Porém, aumentando-se o teor de gordura saturada pode-se melhorar a estabilidade oxidativa e conseqüentemente, a vida útil do óleo. Com o aumento no teor de ácido oléico e as reduções conseqüentes nos teores de ácido linoléico e linolênico aumenta-se também a estabilidade do óleo (AMORIM & VELLO, 2012).

A diminuição de ácidos graxos insaturados é importante para óleos utilizados na produção de biodiesel, pois são suscetíveis a reações de oxidação aceleradas pela exposição ao oxigênio e altas temperaturas, condições que são pertinentes ao funcionamento do motor. A decomposição térmica também pode resultar em compostos poliméricos, que são prejudiciais ao funcionamento do motor (FERRARI *et al.*, 2005).

De acordo com Moneyem e Van Gerpen (2001), citados por Beltrão & Oliveira (2008), a oxidação do biocombustível causa um aumento da sua viscosidade pela ocorrência de reação de polimerização envolvendo as duplas ligações, que em estágios mais avançados, podem levar a formação de materiais insolúveis, tais como goma e sedimentos que podem entupir os filtros de combustível, a elevação da acidez e a presença de hidroperóxido, ambos decorrentes do desencadeamento de processos oxidativos, podem ocasionar a corrosão de componentes do sistema de injeção de combustível bem como o tanque de elastômeros.

As insaturações também interferem na combustão, quanto menor o número de insaturações nas moléculas, maior o número de cetano do combustível, ocasionando uma melhor "qualidade à combustão". Por outro lado, um aumento no número de cetano ocasiona também um aumento no ponto de névoa e de entupimento, o que revela uma maior sensibilidade aos climas frios. (LÔBO *et al.*, 2009)

Desta forma, pode-se dizer que tanto os ésteres alquílicos de ácidos graxos saturados (palmítico e esteárico) como os de insaturados (oléico, linoléico e linolênico) do óleo de soja possuem alguns inconvenientes.

3.6 Soja

A soja hoje cultivada é muito diferente dos seus ancestrais, que eram plantas rasteiras que se desenvolviam na costa leste da Ásia, principalmente ao longo do rio Yangtse, na China. Sua evolução começou com cruzamentos naturais entre duas espécies de soja selvagem que foram domesticadas e melhoradas por cientistas da antiga China.

No final da década de 60, a soja surgia como uma opção de verão, em sucessão ao trigo no Brasil. O país também iniciava um esforço para produção de suínos e aves, gerando demanda por farelo de soja. Assim em 1966, a produção comercial de soja já era de cerca de 500 mil toneladas no País.

Investimentos em pesquisa levaram à "tropicalização" da soja, permitindo, que o grão fosse plantado com sucesso, em regiões de baixas latitudes, entre o Trópico de Capricórnio e a linha do equador, algo que nunca havia sido relatado. Essa foi uma conquista que revolucionou a história mundial da soja (EMBRAPA, 2012).

A soja, além de dar origem a produtos e subprodutos muito usados pela agroindústria, indústria química e de alimentos, recentemente cresce também como fonte alternativa de combustível. O grão é a principal matéria-prima para o biodiesel no país, pois hoje em dia há soja à disposição em todas as regiões do país (KOHLHEPP, 2010).

Atualmente, os líderes mundiais na produção mundial de soja são os Estados Unidos, Brasil, Argentina, China, Índia e Paraguai. O Brasil é segundo maior produtor e exportador mundial de soja, atingindo uma produção na safra 2010/2011 de 75,0 milhões de toneladas em grãos. Os estados do Mato Grosso e Paraná lideram a produção nacional, com 20,4 milhões de toneladas e 15,4 milhões de toneladas de soja, respectivamente (EMBRAPA, 2012).

O Brasil, que colheu mais de 75 milhões de toneladas na safra 2010/11, em 2020 deverá responder por uma maior parcela de produção que os Estados Unidos, maior produtor mundial, segundo a perspectiva do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA), chegando a 86,5 milhões de toneladas, com avanço anual na ordem de 2,3% (SANTOS *et al.*, 2011)

O constante crescimento da cultura da soja no país esteve sempre associado aos avanços científicos e a disponibilização de tecnologias ao setor produtivo. A mecanização e a criação de cultivares altamente produtivas adaptadas às diversas regiões, o desenvolvimento de pacotes tecnológicos relacionados ao manejo de solos, ao manejo de adubação e calagem, manejo de pragas e doenças, além da identificação e solução para os principais fatores responsáveis por perdas no processo de colheita, são promotores desse avanço (FREITAS, 2011).

Atualmente a produção de soja busca conciliar a preservação do ambiente com o desenvolvimento econômico. Para que isto ocorra há necessidade de expandir a soja no Brasil em áreas abandonadas ou degradadas, o que deverá acontecer impulsionado principalmente pela iniciativa conhecida como “Moratória da Soja”, liderada pela Associação Brasileira da Indústria de Óleos Vegetais (Abiove) e pela Associação Brasileira dos Exportadores de Cereais (Anec).

Com essa tendência à expansão da produção de soja, segundo o Ministério da Agricultura, no ano de 2018, a área plantada de soja no Brasil deverá se aproximar de 26,5 milhões de hectares, ou seja, teríamos naquele ano matéria-prima para atender as projeções do B17, tendo capacidade de abastecer as demandas da indústria do biodiesel nos próximos anos (UBRABIO, 2010).

3.7 Etanol

O etanol é um líquido de baixa toxidez, com odor característico, incolor e inflamável. A queima deste combustível no motor ocorre de forma mais completa que a da gasolina e, portanto, resulta em menor emissão de poluentes, pois ele contém oxigênio em sua estrutura química e, por isso, é frequentemente chamado de combustível oxigenado (IEL/NC, 2008). Além de ser utilizado como combustível, o etanol, no Brasil, é adicionado à gasolina em um percentual de 25% (FARIAS, 2010).

É produzido principalmente a partir de fontes renováveis, por meio da conversão de açúcares (cana-de-açúcar, beterraba, uvas, etc.) ou de amido (milho, trigo, batata, mandioca, etc.). A cana-de-açúcar é uma cultura muito produzida há décadas em diversas localidades do Brasil, mas principalmente no Estado de São Paulo, portanto no país, há uso exclusivo da cana-de-açúcar para obter o produto

para uso combustível. É possível expandir ainda mais a produção no país, pois com os avanços observados na área de biotecnologia, é provável que dentro de uma década seja possível produzir etanol em escala comercial e a custos competitivos a partir de materiais que contêm celulose e hemi-celulose, aproveitando-se o bagaço e a palha da cana-de-açúcar (IEL/NC, 2008).

A produção de etanol no Brasil foi impulsionada depois da primeira crise do preço do petróleo em 1973/1974, fato que levou à criação do Programa Pró-Álcool em 1975, para diminuir a dependência das importações do petróleo (KOHLHEPP, 2010). Desde então, o Brasil têm registrado somente aumentos na produção deste combustível.

Apesar da ocorrência da crise de abastecimento de álcool combustível entre 1989 e 1990, houve uma forte recuperação do mercado com a introdução dos veículos flex (em março de 2003), com as condições agrícolas favoráveis e a capacitação tecnológica acumulada pelas empresas nacionais o álcool tornou-se muito competitivo no mercado internacional, criando boas perspectivas de exportação desse combustível renovável (IEL/NC, 2008).

O Brasil, no âmbito de produtor e consumidor mundial de etanol fica em segundo lugar (com 35%), logo atrás dos Estados Unidos (com 37%) (XAVIER, 2007). Segundo Bertrand *et al.* (2008), citado por Kohlhepp (2010), além do rápido aumento das áreas colhidas, que era de 1,0 milhão de hectares em 1955 e já em 1997 era de 2,1 milhões, a produtividade por hectare aumentou em 33% desde 1977, para 75 t/ha, e a produção de etanol por tonelada de cana-de-açúcar aumentou em 58%.

Na figura a seguir foi apresentada a evolução da produção brasileira de cana-de-açúcar desde o final da década de 40 até a safra 2008/2009, chegando a aproximadamente 600 milhões de toneladas de soja na safra 2008/09 (MAPA, 2011).

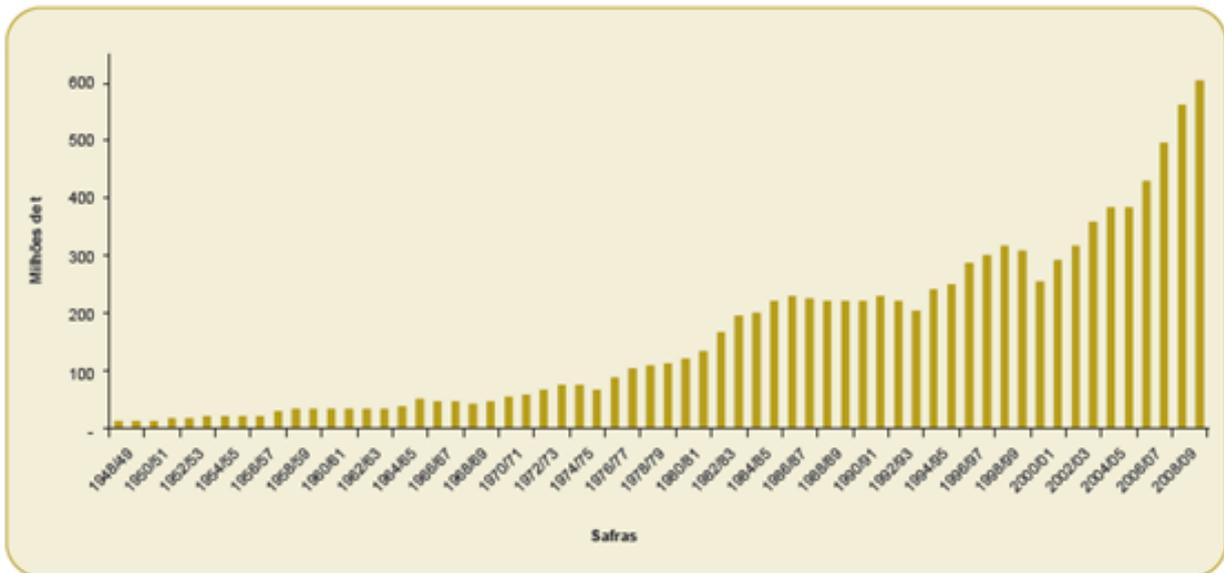


FIGURA 7 - EVOLUÇÃO DA PRODUÇÃO BRASILEIRA DE CANA-DE-AÇÚCAR.
 FONTE: MAPA (2011)

Observa-se que no período analisado houve significativo aumento na produção de cana-de-açúcar no país e, conseqüentemente, na produção de etanol.

De acordo com Olivério (2008), citado por Kohlhepp (2010), até o ano de 2008 era de conhecimento a existência de 359 destilarias de etanol em São Paulo, a maioria desde o Programa Pró-Álcool. E atualmente, a distribuição de destilarias é como segue: 43% em São Paulo; 9% em Minas Gerais; 8%, respectivamente, em Pernambuco, em Alagoas e no Paraná, havendo tendências de descentralização para o Mato Grosso do Sul, para o Triângulo Mineiro e para Goiás (GEOMAPAS, 2008), citado em Kohlhepp (2010).

A Figura 8 apresenta a evolução da produção brasileira de etanol desde o final da década de 40 até a safra 2008/2009 (MAPA, 2011).

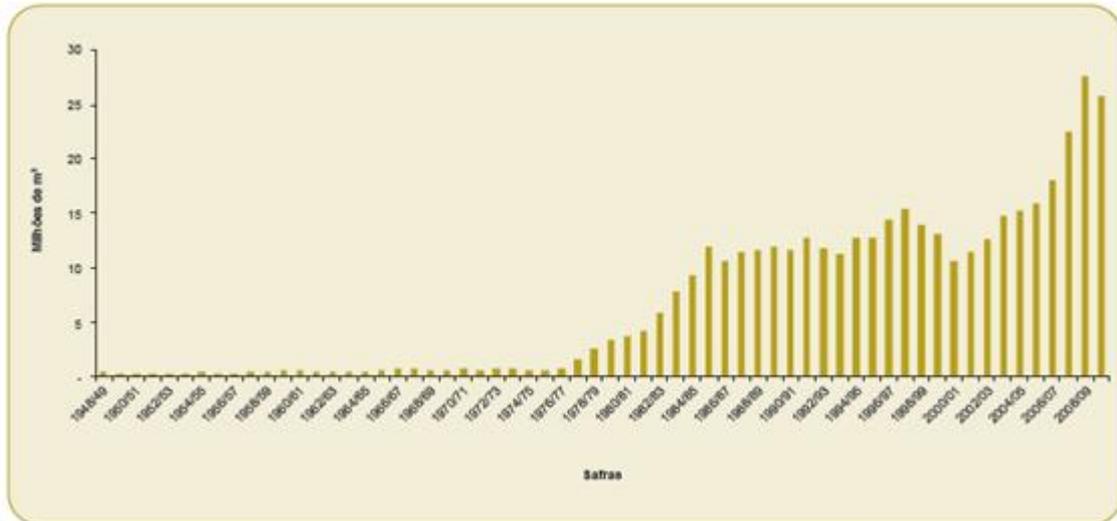


FIGURA 8 - EVOLUÇÃO DA PRODUÇÃO BRASILEIRA DE ETANOL.
 FONTE: MAPA (2011)

Segundo Olivério (2008), mencionado por Kohlhepp (2010), apesar dos Estados Unidos superarem o Brasil em produção de etanol, a produtividade do etanol da cana-de-açúcar por hectares no Brasil (6.800 litros) é quase o dobro da do etanol de milho nos Estados Unidos (3.800 litros). Além disso, Kohlhepp (2010) afirma que as matérias-primas tem uma participação de 60% dos custos, e no Brasil a produção do etanol corresponde à aproximadamente 40% dos custos de produção por litro nos Estados Unidos, portanto o país revela significativas vantagens do ponto de vista econômico.

3.8 Catalisadores Heterogêneos

Os catalisadores heterogêneos têm recebido uma atenção maior nos últimos anos (PINTO *et al.*, 2005). Catalisadores ácidos têm uma vasta aplicação em processos petroquímicos, por exemplo, no craqueamento e na isomerização de alcanos. No entanto, um grande interesse no estudo das propriedades básicas dos catalisadores sólidos tem surgido, com destaque para o emprego em reações orgânicas. Os catalisadores básicos mais utilizados em reações orgânicas são: catalisadores suportados sobre alumina, óxidos de zinco, magnésio e cério, resinas de troca iônica, hidrotalcitas, materiais de sílica com grupos aminos imobilizados, compósitos de silicato-amônio quaternário, zeólitas trocadas com cátions inorgânicos

ou orgânicos, peneiras moleculares mesoporosas, argilas quimicamente modificadas, entre outros (CORDEIRO *et al.*, 2011).

Segundo Cordeiro *et al.* (2011), o desempenho destes materiais como catalisadores está naturalmente relacionado com a natureza dos sítios ácidos ou básicos neles encontrados, estes podem ser ácidos/bases de Brønsted-Lowry ou de Lewis. Sólidos que possuem sítios ácidos e/ou básicos de Lewis estão entre os mais testados como catalisadores em potencial para a produção do biodiesel.

Nos sólidos que possuem sítios básicos de Brønsted-Lowry, a atividade catalítica para a reação de transesterificação está relacionada à interação entre o álcool utilizado e a superfície do sólido catalítico, a qual gera alcóxidos pela troca catiônica que ocorre na superfície do catalisador. Já os catalisadores ácidos de Brønsted-Lowry, agem protonando o grupamento carbonila dos materiais graxos, levando à formação de carbocátions. A Figura 9 representa os mecanismos de reação de ácidos e bases de Brønsted-Lowry em meio heterogêneo.

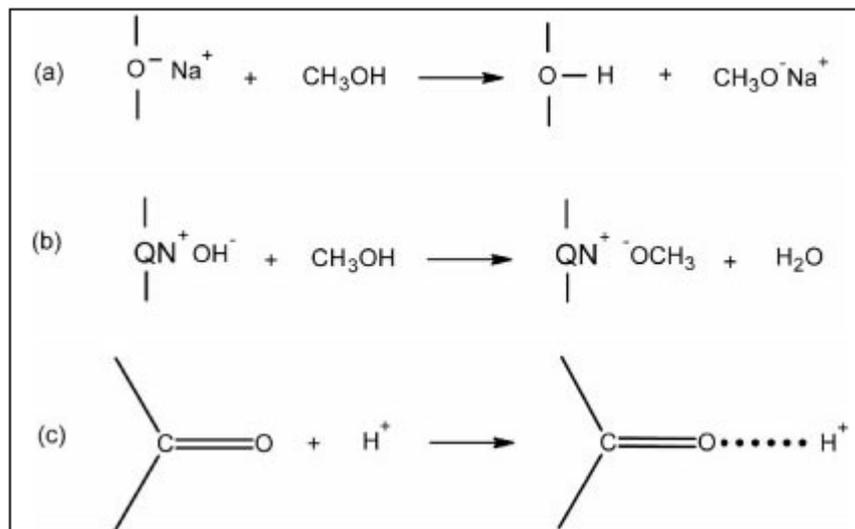


FIGURA 9 - FENÔMENOS DE INTERAÇÃO EM CATALISADORES DE BRÖNSTED-LOWRY: (A) INTERAÇÃO DE ALCOÓIS COM A SUPERFÍCIE DE UMA ZEÓLITA BÁSICA; (B) ADSORÇÃO DE ALCOÓIS NA SUPERFÍCIE DE SÓLIDOS ÁCIDOS CONTENDO SAIS DE AMÔNIO QUATERNÁRIO; (C) PROTONAÇÃO DO GRUPO.

FONTE: CORDEIRO *et al.* (2011)

Quando são utilizados catalisadores ácidos de Lewis, ocorre uma interação ácido-base entre o par de elétrons do oxigênio carbonílico do ácido graxo e o metal presente na estrutura do catalisador, ocorrendo elevação da densidade de carga positiva no carbono carbonílico, favorecendo o ataque nucleofílico do par de elétrons da hidroxila alcoólica com a consequente formação de um intermediário

tetraédrico, o qual elimina uma molécula de água e o monoéster graxo formado permanece adsorvido na superfície do catalisador. A desorção do monoéster deixa a superfície do catalisador livre para participar de outros ciclos catalíticos. Na Figura 10 é demonstrado o mecanismo de reação de ácidos de Lewis em meio heterogêneo.

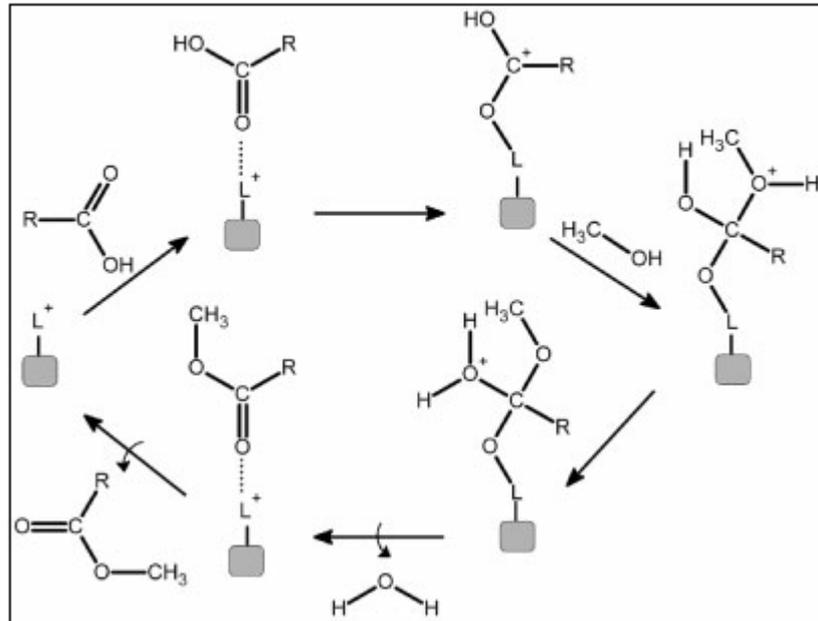


FIGURA 10 - MECANISMO DE ESTERIFICAÇÃO EM MEIO HETEROGÊNIO. "L" REPRESENTA O SÍTIO ÁCIDO DE LEWIS E "R", O RADICAL O ÁCIDO GRAXO.
 FONTE: CORDEIRO *et al.* (2011)

Enquanto que a interação ácido-base entre o sítio básico de Lewis do catalisador com uma molécula de álcool favorece o ataque nucleofílico do par de elétrons do oxigênio da hidroxila alcoólica ao carbono da carbonila do éster reagente, levando à formação de um intermediário tetraédrico que vai dar origem a outra molécula de éster e um íon alcóxido. O alcóxido remove um próton da superfície do catalisador, com a formação de outra molécula de álcool, regenerando assim o sítio básico do sólido catalítico, que fica novamente disponível para participar de um novo ciclo de catálise. Na figura a seguir é apresentado o mecanismo de reação de bases de Lewis em meio heterogêneo.

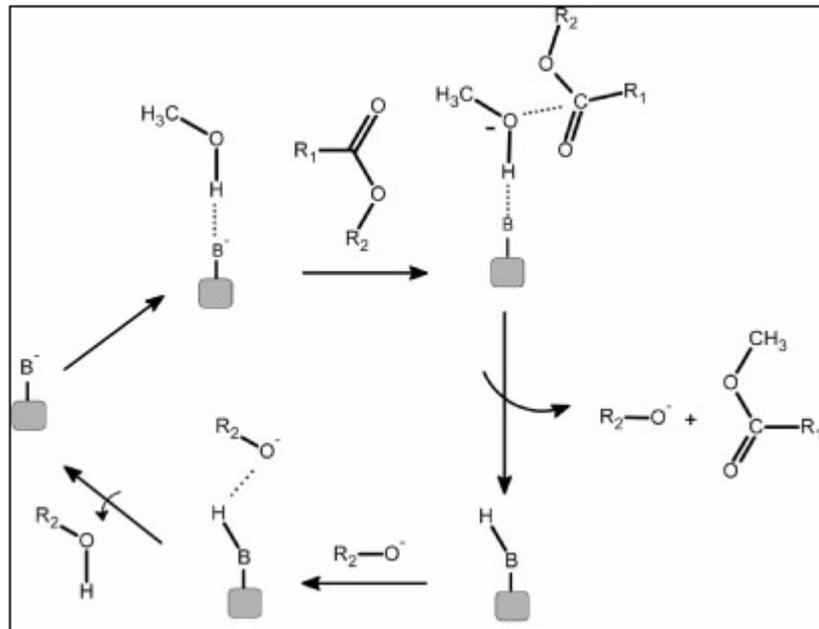


FIGURA 11 - MECANISMO DE TRANSESTERIFICAÇÃO EM MEIO HETEROGÊNEO. “B” REPRESENTA O SÍTIO BÁSICO DE LEWIS, “R₁” E “R₂” SÃO RADICAIS.
 FONTE: CORDEIRO *et al.* (2011)

Os mecanismos de ação dos catalisadores heterogêneos ácidos ou básicos na reação de transesterificação descritos acima sugerem a vantagem dos catalisadores poderem ser recuperados no final da reação e reutilizados em reações posteriores, sem perda significativa de atividade, até um determinado número de horas ou ciclos de utilização. Portanto, segundo Amorim (2009) após utilizações sucessivas é necessário proceder à sua regeneração. Como esta é normalmente um processo dispendioso, a procura de um catalisador heterogêneo de fácil regeneração, constitui um desafio na evolução dos sistemas de produção de biodiesel.

Recentemente, é investigada a utilização de peneiras moleculares mesoporosas e argilas modificadas na reação de transesterificação e igualmente o aumento de sua estabilidade a vários ciclos reacionais.

3.8.1 Peneiras moleculares mesoporosas

O termo “peneira molecular” foi criado por McBain em 1923 e se aplica aos sólidos porosos capazes de adsorver seletivamente moléculas cujo diâmetro

cinético permite a entrada nos seus canais. Essa seletividade pode ser usada para conduzir uma reação catalítica na direção do produto desejado, evitando reações paralelas e indesejáveis. A seletividade das peneiras moleculares, correspondente ao tamanho dos materiais envolve seletividade de reagentes, seletividade de produtos e seletividade ao estado de transição (FABIANO, 2010a).

Segundo a International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), a classificação desses materiais, de acordo com o diâmetro dos poros (D_p) é a seguinte: peneiras moleculares microporosas ($D_p \leq 2$ nm), peneiras moleculares mesoporosas ($2\text{nm} < D_p \leq 50\text{nm}$) e peneiras moleculares macroporosas ($D_p > 50$ nm).

No contexto atual das peneiras moleculares mesoporosas, é preferencialmente estudada a família de PMs (Peneiras Moleculares) denominadas M41S, descoberta pela empresa Mobil na década de 1990. Esta família inclui a PM com arranjo hexagonal MCM-41, a MCM-48, que possui organização cúbica, e a lamelar MCM-50 (Figura 12) (MARTINS & CARDOSO, 2006; CAI *et al.*, 1999). A preparação desses materiais da família M41S envolve o uso, geralmente, de quatro reagentes: água, surfactante (direcionador de estrutura), fonte de sílica e um agente mineralizante. A reação pode ocorrer à temperatura ambiente ou com temperaturas de até 150 °C, durando segundos ou dias (GRUN *et al.*, 1999, CHENG *et al.*, 1997).

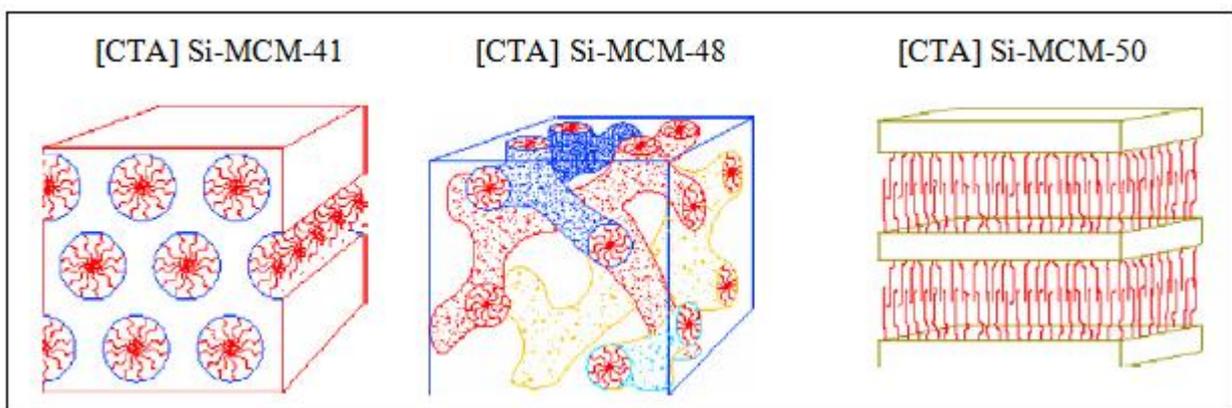


FIGURA 12 - ESTRUTURA DAS PENEIRAS MOLECULARES MCM-41, MCM-48 E MCM-50.
 FONTE: FABIANO *et al.* (2010b)

Particularmente, a MCM-41 é uma peneira molecular mesoporosa que possui um sistema de poros ordenados de diâmetro ajustável entre 1,5 e 10 nm e área superficial muito alta – aproximadamente $1500\text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, um alto valor de volume

de poros de até $1,3 \text{ mL.g}^{-1}$ (GRUN *et al.*, 1999), seu arranjo mesoporoso é hexagonal, com sistema unidimensional (FABIANO, 2010a), com uma boa estabilidade térmica, bem como uma maior acessibilidade de moléculas volumosas aos sítios ativos no interior dos poros (CASTRO, 2009), citado por Pereira (2010). Na Figura 13 é apresentada a estrutura mesoporosa da MCM-41 e a disposição dos grupos SiO^- na boca dos poros.

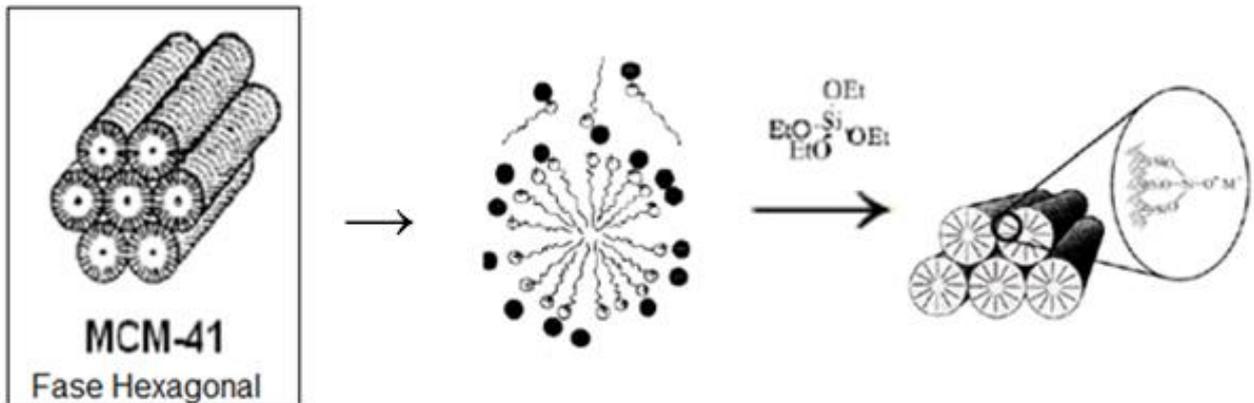


FIGURA 13: ESTRUTURA DA PENEIRA MOLECULAR MCM-41 E DISPOSIÇÃO DOS GRUPOS SiO^- NA BOCA DOS POROS.

FONTE: ADAPTADO DE KRESGE *et al.*, 2004

Em 2004 Kubota *et al.*, citados por Fabiano *et al.* (2010b), descreveram as propriedades básicas do catalisador MCM-41 contendo o cátion orgânico direcionador CTA^+ (hexadeciltrimetilamônio) ocluídos nos poros, sugerindo que os ânions silóxi (SiO^-) são responsáveis pelos sítios básicos, e que a reação só acontece na “boca” do poro, uma vez que os mesoporos são preenchidos pelos cátions de CTA^+ . Os sítios catalíticos básicos originam-se pela presença do par iônico $\text{SiO}^- \text{CTA}^+$, pois como o CTA^+ é uma cátion volumoso, com 16 átomos de carbono em sua cadeia, a fraca interação da parte catiônica do CTA^+ com SiO^- torna esse ânion mais disponível para a reação catalítica, aumentando assim a basicidade.

A MCM-41 é aplicada em diversas reações que apresentam perspectiva de aplicação industrial, entre estas a reação de transesterificação para obtenção de biodiesel.

Tantirungrotechai *et al.* (2011) estudaram a aplicação de peneiras moleculares mesoporosas como catalisadores para a reação de transesterificação e

concluíram que a mais eficiente foi a MCM-41 com cálcio incorporado, derivada a partir do precursor CaO, que proporcionou mais de 90% de ésteres metílicos, após 3 horas de reação a 200 °C.

Carmo Jr. *et al.* (2009) investigaram o uso de Al-MCM-41 com diferentes alcoóis, como metanol, etanol e isopropanol, e as conversões em ésteres foram de 79%, 67% e 59%, respectivamente, a uma temperatura de 130 °C. Além disso, os dados obtidos com a pesquisa revelaram o catalisador Al-MCM-41 como uma alternativa para a remoção de ácidos graxos livres a partir de óleos de baixa qualidade.

Para o catalisador [CTA]Si-MCM-41 merece destaque a pesquisa realizada por Fabiano (2010a), na qual foi possível verificar a conversão de 65% dos reagentes nos produtos desejados através da reação de transesterificação de óleo de canola com etanol, a 79 °C e com um tempo de reação de 5 horas.

3.8.2 Argilas modificadas

As argilas são nanopartículas com estruturas em camadas. Estas camadas possuem carga líquida negativa que é neutralizada por cátions, tais como Na⁺, K⁺, Ca²⁺, entre outros, que ocupam o espaço interlamelar. Estes cátions interlamelares podem ser muito facilmente substituídos por outros cátions ou outras moléculas, podendo modificar sua estrutura. As moléculas podem ser covalentemente ancoradas em átomos de camada. Sendo assim, com procedimentos simples pode-se alterar as propriedades de argilas como acidez, tamanho de poro, área superficial, polaridade e outras características que governam seu desempenho como catalisadores (NAGENDRAPPA, 2011).

Santos (1989), citado por Rezende (2006), define argila como um material encontrado abundantemente na natureza, terroso, de granulação fina, que geralmente adquire certa plasticidade quando umedecido com água. Existem argilas constituídas essencialmente por partículas cristalinas extremamente pequenas de um número restrito de minerais, são chamadas de argilominerais. As argilas contêm também matéria orgânica, sais solúveis e partículas de quartzo, pirita, mica, calcita,

dolomita e outros minerais residuais, podendo conter também minerais não cristalinos ou amorfos.

De acordo com Santos (1989), citado por Rezende (2006), a maioria dos argilominerais tem estrutura lamelar e são divididos, principalmente, nos seguintes grupos: a) grupo da caulinita; b) grupo da esmectita; c) grupo da vermiculita; d) grupo das micas hidratadas; e) grupo das cloritas; f) grupo dos argilominerais de camadas mistas ou interestratificadas; entre outros.

Em razão da possibilidade de se variar a distância basal, seja pela intercalação com moléculas de água, seja pela contração na secagem (com a perda de moléculas de água), os argilominerais do grupo da esmectita são comumente chamados de “argilominerais com basal expansível reversivelmente”. Isto proporciona um grande número de aplicações dos argilominerais do grupo da esmectita para produção de algumas argilas especiais (COELHO *et al.*, 2007).

Dentre as principais propriedades dos argilominerais que compõem as argilas, pode-se destacar a capacidade de troca iônica e de aumento do espaçamento interlamelar (REZENDE, 2006), exibem também características específicas tais como a alta versatilidade, o ganho de rendimento e/ou seletividade, baixo custo, dentre outras (VILLEGAS *et al.*, 2005).

Estas propriedades influenciam severamente as características físico-químicas e tecnológicas dos argilominerais, e associadas a sua grande área superficial têm sido explorados para a aplicação de argilas como catalisadores em reações orgânicas. As argilas são comumente utilizadas nessas reações após tratamento ácido, processo de intercalação, pilarização, impregnação com sais inorgânicos e ainda podem ser usadas sob a forma natural (REZENDE, 2006).

Dentre os grupos de argilominerais lamelares, o da esmectita destaca-se em pesquisas de catálise heterogênea, pois possuem como características principais o alto poder de inchamento, até 20 vezes seu volume inicial, atingindo espaços interplanares de até 100 Å, capacidade de aumento da área de superfície por tratamentos térmicos ou ácidos (chegando até 800 m²/g), capacidade de troca catiônica (CTC) na faixa de 60 a 170 meq/100g e tixotropia (capacidade de se liquefazer à medida que lhe é aplicada uma determinada quantidade de calor ou uma força mecânica e voltar a seu corpo original após a cessação do calor ou da força aplicada) (SILVA & FERREIRA, 2008).

Pertencente ao grupo das esmectitas, a bentonita é estudada para sua modificação e utilização como catalisador. Bentonita é o nome genérico da argila composta predominantemente pelo argilomineral montmorilonita (55-70%), independentemente de sua origem ou ocorrência (OLIVEIRA, 2004).

De acordo com DNPM - Departamento Nacional de Produção Mineral, no Brasil, as reservas de bentonita totalizam aproximadamente 83 milhões de toneladas, das quais 51,4% são relativas às reservas medidas, distribuídas no Estado do Paraná, Município de Quatro Barras, representando 39% das reservas lavráveis nacionais; no Estado de São Paulo, nos Municípios de Pindamonhangaba, Taubaté e Tremembé, com 23,4%, no Estado da Paraíba, no Município de Boa Vista com 22% e, no Estado do Piauí, no Município Guadalupe com 15,6% (OLIVEIRA, 2004).

Rezende (2006) investigou o comportamento de argilas brasileiras como catalisadores para a reação de transesterificação de óleo de soja e concluiu que dentre as argilas estudadas, a bentonita natural (composta por 80-90% de esmecita) mostrou melhores resultados. Nesta pesquisa, foi possível identificar que, a modificação da argila com impregnação de sal inorgânico, aumentava e 1,9% para 99% a conversão em ésteres alquílicos em determinadas condições.

Rocha *et al.* (2010) estudaram a impregnação de fluoreto de potássio em argila, utilizando uma argila bentonítica (*in natura*) proveniente do estado do Paraná. Foi preparada uma suspensão de 15% m/v de argila em solução de KF ($1,7 \text{ mol.L}^{-1}$) e foram testadas quanto à atividade catalítica na reação de transesterificação de óleo de vegetal para a produção de biodiesel, com os reagentes compostos por óleo de soja comercial e metanol, obedecendo a razão molar de 1:9, juntamente com 40% m/m de catalisador sólido e a reação sendo conduzida a 70 °C sob agitação magnética durante o tempo de 2 horas, onde foi possível verificar a conversão 67% do óleo de soja em biodiesel.

Soetaredjo *et al.* (2011) analisaram o uso de KOH-bentonita e deduziram que o catalisador com 25% de KOH apresentou melhor desempenho, com a condição operacional de 3 horas de reação, 3% de catalisador, razão molar óleo:metanol de 1:6 e a temperatura de 60 °C, quando foram produzidos aproximadamente 90% de ésteres etílicos.

3.9 Extração de Óleo

3.9.1 Extração por prensagem

Para a extração de óleos de matérias-primas com altos teores de óleo recomenda-se o uso de prensas, pois a utilização destas apresenta baixo custo operacional e versatilidade para diferentes matérias primas, quando comparadas ao uso de solventes para extração. A prensa mais conhecida é a prensa de parafuso contínuo. Anteriormente à extração é necessário um preparo do grão, quebrando ou laminando, e um tratamento térmico a 115 °C (REGITANO-D'ARCE, 2006).

Geralmente, o uso de prensas contínuas serve para uma parcial remoção de óleo seguida por extração com solvente o que constitui o chamado “processo misto”. Se for feita a prensagem mecânica sob alta pressão o conteúdo de óleo na torta é reduzido até 5%, elimina a necessidade de subsequente extração por solvente.

O material acondicionado entra na prensa ou “expeller”, por meio de um eixo alimentador. A prensa consiste de um cesto formado de barras de aço retangular distanciadas, por meio de lâminas, cuja espessura varia de acordo com a semente. O espaçamento das barras é regulado para permitir a saída do óleo e ao mesmo tempo agir como filtro para as partículas do resíduo de prensagem (torta). No centro do cesto gira uma rosca que movimenta o material para frente, comprimindo-o ao mesmo tempo. A pressão é regulada por meio de um cone de saída a alcança centenas de atmosferas por cm^2 (MORETTO; FETT, 1998).

3.9.2 Extração com solvente

O processo que ocorre na extração de óleo com solvente é uma transferência dos constituintes solúveis de um material inerte para um solvente que esteja em contato com a matriz. Exclusivamente ocorrem processos físicos, ou seja, o óleo transferido para o solvente é recuperado sem haver qualquer reação química (BRUM *et al.*, 2009).

Gandhi e colaboradores (2003) fizeram o estudo de extração de óleo de soja por diferentes solventes e concluíram que a extração acontece em temperatura próxima ao ponto de ebulição do solvente, o que reduz a viscosidade do óleo e aumenta sua solubilidade no solvente, levando à eficiência máxima de extração. Primeiramente deve ser feito o preparo do grão, pode-se realizar a retirada das cascas, o que aumenta o rendimento em proteína no farelo. Uma preparação normal do grão para a extração deve contemplar a redução de tamanho, de espessura e um aquecimento.

Existem dois métodos de extração, o de imersão e de percolação. O primeiro, pode ser contínuo ou não, permite o contato entre o solvente e a matéria a extrair, sob agitação ou não, até que seja recolhida a miscela (solvente-material graxo). O segundo é um processo contínuo que promove uma lixiviação do solvente no material a extrair em contracorrente sobre uma esteira com a coleta da miscela a intervalos de tempos sucessivos (REGITANO-D'ARCE, 2006).

3.9.2.1 Solventes de extração

Independente do teor de óleo inicial da matéria a extrair, o emprego do solvente tem a vantagem de garantir um completo desengorduramento do grão, capaz de produzir um resíduo com menos de 1% de óleo (OETTERER *et al.* 2006; MORETTO & FETT, 1998).

Para a extração do óleo de oleaginosas há uma variedade de solvente e misturas de solventes que podem ser utilizados (TOMAZIN JUNIOR, 2008).

Sendo os lipídios insolúveis em água é possível sua separação das proteínas, carboidratos e da água nos tecidos. Devido a este fato, Brum (2004) afirma que o uso de solvente apolar permite a extração dos lipídios presentes no grão, e este, quando misturado a um solvente polar, permite um pré-refino, pois com seu uso há a possibilidade de purificação do óleo e alguns elementos menos apolares.

Todavia os lipídios têm uma grande faixa de relativa hidrofobicidade e é praticamente inviável a utilização de um único solvente universal para a extração dos lipídios, pois lipídios neutros podem ser extraídos dos tecidos por solventes apolares,

enquanto lipídios polares requerem solventes polares capazes de quebrar as ligações que existem entre eles e liberá-los (BRUM *et al.*, 2009).

A Tabela 2 mostra o índice de polaridade de alguns solventes, dentre eles, o etanol, que apresenta uma polaridade intermediária entre a água, polar, e o hexano, apolar.

TABELA 2 - POLARIDADE DE SOLVENTES.

Solvente	P'
Ciclohexano	0,04
Hexano	0,1
Éter etílico	2,8
Tetrahidrofurano	4,0
Cloroformio	4,1
Etanol	4,3
Metanol	5,1
Acetonitrila	5,8
Água	10,2

FONTE: SKOOG *et al.* (2002), ADAPTADO POR TOMAZIN JUNIOR (2008)

O n-hexano é o solvente universal usado para extração de óleo de soja. Porém além de ser comumente obtido a partir de fontes não renováveis, ele pode ser emitido durante extração e sua recuperação tornando-se um poluente do ar, uma vez que pode reagir com outros poluentes para produzir ozônio e oxidantes fotoquímicos (WAN *et al.*, 1995; HANMOUNGJAI *et al.*, 2000).

De acordo com Ferreira-Dias *et al.* (2003) os pesquisadores Rhee *et al.* (1972); Hagenmaier *et al.* (1973); Hagenmaier (1974); Lusas *et al.* (1982); Kim, (1989); Southwell & Harris (1992); Rosenthal *et al.* (1996); Rosenthal *et al.* (1998) e Hanmoungjai *et al.* (2000) têm investigado a extração do óleo de materiais oleaginosos com soluções aquosas (ácidas ou alcalinas na faixa de 45 °C até 85 °C) como uma alternativa para a extração com solvente orgânico. No entanto, observou-se que não há viabilidade neste tipo de processo, devido à eficiência mais baixa de extração, necessidade de um passo adicional de emulsificação para recuperar o óleo e a produção de um efluente aquoso que requer tratamento (Hanmoungjai *et al.*, 2000).

Gandhi *et al.* (2003), buscaram solventes alternativos para extração de óleo de soja. Foram utilizados os solventes puros n-hexano, n-heptano, n-propanol,

isopropanol e etanol, além da aplicação de sistemas de solventes aquosos (90:10 n-propanol) e azeótropos como, por exemplo, n-hexano + isopropanol (78% + 22%), em períodos de extração crescentes até 10 horas. Os pesquisadores concluíram que n-heptano, n-propanol, isopropanol e etanol foram igualmente efetivos na extração, quando comparados com o n-hexano. As misturas de solventes aquosos também foram eficientes com a vantagem de requerer um menor volume de solvente, porém com o inconveniente de demandar maior energia para remoção da água do solvente.

3.9.2.2 Extração com etanol

Segundo Rittner (1992), citado por Ferreira-Dias *et al.* (2003), o etanol é um candidato digno para o estudo como um solvente alternativo pelo fato de seu custo ser baixo e por este ser produzido a partir de uma grande variedade de materiais biológicos que utilizam uma tecnologia simples. Além disso, embora seja inflamável (ponto de inflamação = 8,9 °C; temperatura de ignição = 425 °C), este álcool é reconhecido como não tóxico e tem menos riscos de manipulação do que o hexano (ponto de inflamação = -23 °C; temperatura de ignição = 225 °C). A utilização deste álcool como solvente de extração também evita eventuais problemas de toxicidade em farelos aplicados na produção de rações para animais.

Por volta de 1934 o etanol começou a ser empregado como solvente na extração de óleo, pela Companhia de Soja Manchuriana, localizada em Daren, hoje na China. A extração com etanol é tão eficiente quanto com o hexano, chegando-se a teores de óleo residual no farelo inferiores a 0,62% (BECKEL *et al.* 1946; SMITH, 1952).

Após a extração de óleo com etanol e um período de resfriamento até 30 °C obtém-se três fases distintas: uma fase superior, rica em álcool (chamada de miscela pobre ou etanólica), uma intermediária, rica em óleo (chamada de miscela rica ou oleosa) e uma fase inferior, goma, que deposita-se no fundo do recipiente.

Segundo Rao e Arnold (1956), citados por Sangaletti (2012), o processo com etanol, contudo, envolve gastos de energia maiores do que com o hexano, pois exige que a extração ocorra a temperaturas próximas do ponto de ebulição para ser

eficiente e demanda uma etapa de retificação do etanol para recuperação da água absorvida dos grãos para o seu reuso como solvente.

A alternativa encontrada foi a reutilização da miscela etanólica após a separação de fases, como solvente no início dos processos de extração, o que gera uma economia de 3/4 do gasto de energia em relação ao processo de extração com hexano (BECKEL *et al.*, 1948). Regitano-d'Arce (1985) viabilizou a extração de óleo de sementes de girassol com álcool etílico absoluto em extrator de bancada graças à reciclagem e reuso da miscela pobre como solvente nas etapas iniciais do processo. As misturas pobres eram continuamente produzidas de cada etapa da extração após o resfriamento (até 30 °C), do qual se obtinham duas fases distintas, uma miscela rica em óleo e outra rica em álcool.

O maior ganho do uso desse processo é o fato do óleo obtido apresentar baixos teores de ácidos graxos livres e fosfolípidios que são deslocados para a fase álcool durante o resfriamento da miscela (REGITANO-D'ARCE, 1985).

A miscela pobre, por apresentar até 90% de álcool em sua composição e extrair ácidos graxos livres, fosfolípidios e componentes de cor, promove um pré-refino na miscela rica (JOHNSON & LUSAS, 1983; NIEH & SNYDER, 1991).

Ácidos graxos livres presentes no óleo afetam a conversão em ésteres, pois levam a formação de sabão, o que consome catalisador e diminui os rendimentos. Arnold e Choudhury (1962), citados por Sangaletti (2012) produziram óleo de soja com 0,8% de ácidos graxos livres com etanol a 99% e 0,6% de AGL com etanol a 90%, sem reutilização de miscela. Rao e Arnold (1958), também citados por Sangaletti (2012), extraíram 0,7% de AGL no óleo de caroço de algodão com recirculação de miscela pobre e etanol a 95%. Em geral, óleos brutos por serem refinados apresentam entre 0,5 e 3% de AGL (DORSA, 2004).

O mesmo comportamento dos AGL é apresentado pelos fosfolípidios. Nieh e Snyder (1991) confirmaram essa afinidade dos fosfolípidios com álcoois hidratados ao encontrarem 820 mg P/kg em óleo de soja extraído com etanol a 90%. Já Gandhi *et al.* (2003) removeram apenas 4 mg P/kg óleo de soja com etanol a 99%.

De acordo com a ASTM (2003), citado por Sangaletti (2012), assim como os ácidos graxos, os fosfolípidios interferem na reação de transesterificação. Quanto mais reduzida a presença de fosfolípidios na matéria-prima, maior será o rendimento

na transesterificação. Os teores de fosfolípidos até 300 mgP/kg não afetam a reação de transesterificação (GERPEN & KNOTHE, 2006).

Beckel *et al.* (1948) avaliaram que a extração com etanol melhora a qualidade do farelo de soja. Observaram que o farelo apresentava aroma e sabor mais agradável que os farelos tostados sob vapor, notaram também que a remoção dos fosfolípidos e dos pigmentos torna o farelo mais claro e remove o sabor de feijão cru que permanece quando é utilizado hexano como solvente.

Adicionalmente, o farelo de soja proveniente da extração utilizando etanol como solvente pode ser destinado à ração animal, sem tratamento adicional, por apresentar alto teor de proteína (48%), isento de compostos antinutricionais e, ainda, algum lípido (4,2% de óleo) como fonte de energia (SILVA *et al.*, 2002).

A alternativa de extração de óleo com o uso de etanol como solvente tem a vantagem de eliminar a etapa de destilação do solvente da miscela extraída (óleo + solvente) por um simples período de resfriamento (até 30 °C), obtendo-se duas fases distintas, uma miscela rica em óleo e outra miscela rica em álcool (REGITANO-D'ARCE, 1985).

De acordo com Beckel *et al.* (1948) a miscela rica em álcool pode ser reutilizada em extrações posteriores e a medida que se faz o reuso dessa miscela, a tendência é que essa se hidrate até um ponto crítico, quando será necessário seu tratamento.

Com a hidratação do etanol tem-se a diminuição da solubilidade e a necessidade de se trabalhar com temperaturas maiores e sistemas pressurizados. A utilização de etanol anidro e sob sua temperatura de ebulição possibilita maior eficiência na extração, pois diminui a viscosidade do óleo e permite ao etanol interagir com o óleo, e carregá-lo para fora da célula (TOMAZIN JUNIOR, 2008).

O preparo do grão, antes da extração alcoólica deve passar pelas etapas de laminação da matéria a extrair, a espessuras de 0,2 a 0,3 mm e com uma área superficial de 1 a 2 cm² possibilitando o etanol ou a miscela alcoólica escoar mais livremente entre os flocos sem sofrer com a compactação da massa, como observado nos grãos triturados, isto proporciona uma melhor lixiviação da miscela formada. Em relação à proporção de matéria a extrair e solvente a proporção de 2:1 (m/v) pode ser considerada a ideal e o tempo de extração não terá tanta influência na eficiência (REGITANO-D'ARCE, 1985).

Freitas *et al.* (2007), fizeram a extração de óleo de castanha moída com etanol. O processo foi conduzido na proporção 4:1 solvente/substrato em banho termostaticado a 65 °C, sob agitação de 30 rpm. O rendimento de extração, expresso pela razão entre o óleo recuperado e o óleo na amostra, foi cerca de 75%, inferior a valores obtidos com n-hexano (99%). Isto ocorre devido ao elevado teor de óleo na castanha e à baixa solubilidade dos óleos em etanol na temperatura de 65°C. Entretanto, constataram que o resultado pode ser melhorado realizando a extração em múltiplos estágios, reciclando a micela pobre, para que se possa alcançar um rendimento compatível com o processo convencional.

Baliza *et al.* (2004) estudaram a extração de óleo na torta de mamona, subproduto da industrialização das sementes de mamona, utilizando os solventes etanol e hexano, notou-se que o etanol foi mais eficiente na extração de óleo. Foi extraído o óleo de dois cultivares diferentes de mamona, AL Guarany 2002 e Nativa, para o primeiro a extração com etanol resultou em 12% de óleo e com hexano 1,5%, e para a cultivar Nativa os resultados foram de 7% e 3%, utilizando etanol e hexano, respectivamente.

Sangaletti (2012) estudou a extração de óleo de soja com etanol, a uma temperatura de 78 °C, proporção soja:solvente de 2:1 m/v. Utilizando três banhos com miscela pobre e um último banho com etanol 99% alcançou máxima remoção de óleo do farelo (20,3%), com uma eficiência de extração de 82,9% no processo. Regitano-d'Arce (1985) em extrator intermitente obteve eficiência da extração de 82,8% de óleo de semente de girassol laminada com etanol absoluto em condições semelhantes às utilizados por Sangaletti (2012).

A extração de óleo com etanol para a produção integrada de biodiesel em uma usina de açúcar/etanol pode ser atraente para os produtores de etanol por causa das seguintes características: a usina poderia ter eletricidade excedente, haveria possibilidade de fazer a plantação de sementes oleaginosas em seus campos de renovação de cana, fornecer etanol para o processo de produção de biodiesel e usar o biodiesel produzido em sua frota (LAMONICA, 2008).

3.10 Refino de Óleo

Grande parte dos óleos e gorduras destinados ao consumo humano é submetida ao processo de refino, cuja finalidade é uma melhora de aparência, odor e sabor pela remoção de certos componentes indesejáveis do óleo bruto. As etapas principais do processo são a degomagem, a neutralização, o branqueamento e a desodorização (MORETTO & FETT, 1998).

De acordo com Dziezak (1989), citado por Tomazin Junior (2008), a degomagem elimina os fosfolipídios, envolvendo uma lavagem do óleo com água quente, e posterior centrifugação. A neutralização retira os ácidos graxos livres e outras impurezas do óleo pela centrifugação e separação da borra alcalina. A clarificação remove os pigmentos e outras impurezas, através do uso de adsorventes e terras clarificantes. A desodorização é um processo de destilação a alta temperatura e vácuo, para remoção dos compostos voláteis responsáveis pelos odores e aromas desagradáveis presentes no óleo.

Para a produção de biodiesel, óleos vegetais não refinados, porém dos quais os fosfolipídeos tenham sido removidos (processo de degomagem), já são adequados à reação de transesterificação, e podem ser de 10 a 15% mais baratos que os óleos altamente refinados (KNOTHE *et al.*, 2006).

3.11 Produção de Biodiesel

3.11.1 Transesterificação

A transesterificação ou alcoólise consiste numa reação química de óleos ou gorduras com um monoálcool primário, estimulada por um catalisador, da qual também se extrai o glicerol, produto com aplicações diversas na indústria química (SERIO *et al.*, 2006; FABIANO, 2010a). A reação de transesterificação entre um triacilglicerol e um monoálcool é apresentada na Figura 14.

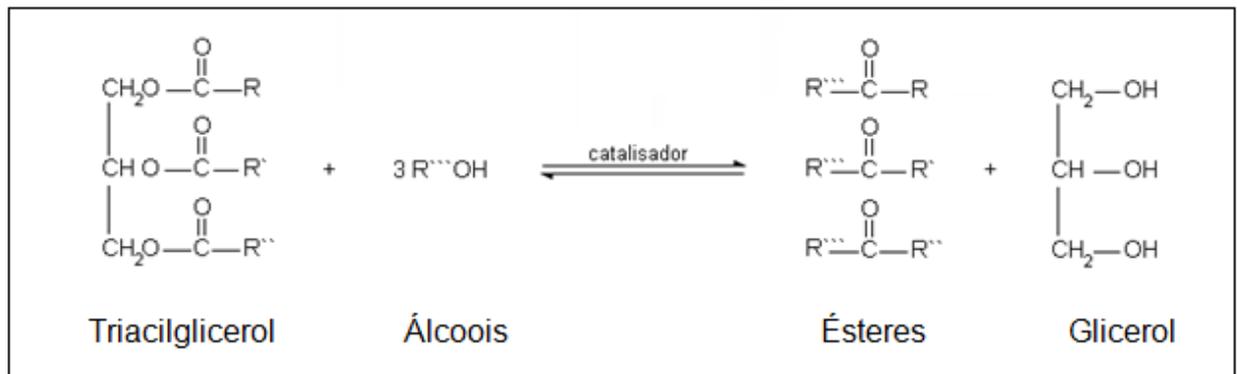


FIGURA 14 - REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO.
 FONTE: BALAT (2007); SANGALETTI (2012)

Etapas da reação:

- 1 – triacilglicerol (TG) + álcool \rightleftharpoons diglicerídeo (DG) + éster
- 2 – diglicerídeo (DG) + álcool \rightleftharpoons monoglicerídeo (MG) + éster
- 3 – monoglicerídeo (MG) + álcool \rightleftharpoons glicerol + éster

O primeiro passo da reação de transesterificação é a conversão de triglicerídeos à diglicerídeos, que é seguido pela conversão de diglicerídeos à monoglicerídeos e, na sequência para glicerol, obtendo-se uma molécula de éster a partir de cada glicerídeo, em cada passo (BANERJEE & CHAKRABORTY, 2009; VYAS *et al.*, 2010).

O catalisador da reação conduz ao sucesso da produção, interferindo no rendimento da reação e na pureza do biodiesel obtido. Atualmente existem vários estudos publicados que avaliam a influência de diferentes catalisadores (homogêneos, heterogêneos e enzimáticos) na transesterificação (AMORIM, 2009).

Ma & Hanna (1999) declaram que a reação de transesterificação pode ser catalisada por sítios ácidos ou básicos, em meio homogêneo ou heterogêneo. Os hidróxidos de sódio e de potássio são usualmente utilizados como catalisadores para esta reação, pois eles são baratos e muito ativos. Todavia, para Vicente *et al.* (2004), a sua utilização na transesterificação de óleos vegetais pode gerar uma grande quantidade de sabão ou emulsão, que é uma reação indesejada por consumir o catalisador. De acordo com Fabiano (2010a), a remoção do catalisador, quando a transesterificação ocorre em fase homogênea, é dificultada, encarecendo o produto final, por necessitar de etapas de neutralização e lavagem do biodiesel

para retirar eventuais resíduos de sabão e quando se utiliza um catalisador heterogêneo isso não ocorre.

Além do catalisador, o processo de produção depende de outros fatores, como álcool a ser utilizado, bem como as condições de operação, como temperatura e agitação. A conjugação destas variáveis condiciona tanto o tempo de reação, como a conversão/rendimento e a qualidade final do produto obtido (AMORIM, 2009).

De acordo com Morrison & Boyd (1990), citados por Amorim (2009), como todas as reações que ocorrem até a formação de ésteres são reversíveis é necessário deslocar os respectivos equilíbrios no sentido direito, para se conseguir um melhor rendimento da reação. Isto pode ser alcançado utilizando quer um excesso de um dos reagentes, normalmente o álcool ou, removendo um dos produtos da reação à medida que estes se formam. Leung & Guo (2006), afirmam que o mais comum é a adição de um excesso de álcool, dessa forma, apesar da estequiometria da reação ser 3:1 (álcool:óleo), é normal operar com razões molares álcool:óleo bastante superiores.

Quanto às condições operacionais, a temperatura tem influência sob o tempo de reação, quanto maior for a temperatura mais rápida é a reação, no entanto, na variação da temperatura deve-se considerar o ponto de ebulição dos reagentes e a natureza do catalisador. A agitação também é importante para resultar em uma completa conversão dos triglicerídios, pois a reação depende do contato dos reagentes intervenientes (AMORIM, 2009).

3.11.1.1 Catalisadores homogêneos e heterogêneos

A reação de transesterificação é muito lenta, motivo pelo qual se recorre normalmente à utilização de um agente que a acelere, um catalisador, que é uma substância que aumenta a velocidade de uma reação, sem sofrer alterações permanentes na sua estrutura. A escolha do catalisador sujeita-se ao tipo de óleo, uma vez que este influencia tanto o rendimento como a velocidade da reação (AMORIM, 2009).

A catálise pode ser homogênea ou heterogênea. Catalisadores homogêneos atuam na mesma fase líquida dos reagentes da mistura, enquanto que os heterogêneos atuam em uma fase diferente da mistura de reação, geralmente sólida (SHARMA *et al.*, 2011). Segundo Alcantara *et al.* (2000), citados por Amorim (2009), o processo catalítico homogêneo pode ocorrer por via ácida ou alcalina, sendo que o ácido mais usado é o sulfúrico (H_2SO_4) e as bases são o hidróxido de sódio (NaOH) e o hidróxido de potássio (KOH). A catálise alcalina é a mais utilizada industrialmente, uma vez que atinge elevadas conversões em menores tempos de reação. Em contra partida, a catálise ácida é significativamente mais lenta. Os catalisadores amplamente utilizados (NaOH e KOH) são facilmente solúveis no álcool, formando metóxido/etóxido de sódio e potássio, levando a um menor tempo de conclusão da reação (SHARMA *et al.*, 2011).

No entanto, a catálise por bases necessita de uma matéria-prima de elevada pureza. Os triglicerídeos e o álcool devem ser anidros, a fim de se evitar a reação de saponificação. Além disso, os triglicerídeos devem ter uma rigorosa baixa proporção de ácidos graxos livres (AGL), pois estes reagem com o catalisador alcalino e podem formar sabões. A formação de sabão consome o catalisador e diminui o rendimento em ésteres. Aliás, o sabão formado durante a reação evita a separação do glicerol do biodiesel (KONDAMUDI *et al.*, 2011).

Um problema encontrado na utilização de catalisadores básicos homogêneos é o fato de estes terem a capacidade de absorver água, o que é indesejável na reação de transesterificação. Uma boa alternativa é a utilização de CH_3ONa - metóxido de sódio – puro (desidratado), ao invés de metóxido de sódio/potássio produzido *in loco*, uma vez que reduz o teor de água presente no meio reacional (AMORIM, 2009).

De um ponto de vista da produção em grande escala industrial, a transesterificação de biodiesel catalisada homogeneamente mostra ainda grandes desvantagens: os custos de produção são elevados, pois os processos de lavagem e purificação para atender ao estipulado pela norma de qualidade de biodiesel envolvem passos como, remover vestígios remanescentes de K/Na no produto e o processo de separação do glicerol é difícil. Adicionalmente, são necessárias elevadas quantidades de água na etapa de lavagem do biodiesel e posterior

tratamento dessa água, conseqüentemente gerando um efluente e aumentando o custo do processo geral (SEMWAL *et al.*, 2011).

Enzimas também podem ser utilizadas para catalisar a reação de transesterificação, porém este tipo de processo é pouco difundido, pois de acordo com Sharma *et al.* (2011), enzimas são catalisadores que possuem vantagens como alta seletividade na reação, entretanto apresentam altos custos, que não justificam seu uso.

A utilização de catalisadores heterogêneos na produção de biodiesel facilita o processo de separação do catalisador, uma vez que este encontra-se em fase diferente dos reagentes, podendo ser separado por simples filtração ou, em certos casos, por decantação e pode-se também trabalhar com o modo de operação em leito fixo (AMORIM, 2009).

Além de facilitar a purificação dos ésteres, a utilização de catalisadores heterogêneos permite a reciclagem do catalisador, minimizando a geração de efluentes. Outra vantagem é que facilita consideravelmente a recuperação e a purificação da glicerina. Vários sólidos têm sido propostos como catalisadores em potencial para a síntese do biodiesel. O desempenho destes materiais como catalisadores está naturalmente relacionado com a natureza dos sítios ácidos ou básicos neles encontrados (CORDEIRO *et al.*, 2011). a reação se desenvolve sobre pontos ou regiões específicas da superfície do sólido, que são ativos, assim a velocidade da reação, em casos ideais, é diretamente proporcional ao número de sítios.

Uma reação catalítica heterogênea ocorre na interface fluido-sólido, uma grande área interfacial pode ser útil ou mesmo essencial na obtenção de uma velocidade de reação significativa. Em muitos catalisadores, essa área é fornecida por uma estrutura porosa, o sólido contém muitos poros de pequeno diâmetro e a superfície desses poros fornece a área necessária à alta velocidade de reação (OLIVEIRA, 2006).

Vários materiais catalíticos são mostrados na bibliografia, como sólidos ácidos capazes de esterificar ácidos graxos livres, sólidos básicos que são usados na transesterificação de triglicerídeos e sólidos bifuncionais (ácido-base) que mostram capacidade de simultaneamente catalisar as reações de esterificação e transesterificação (BORGES & DÍAZ, 2012).

Segundo Hara (2009), citado por Borges & Díaz (2012), geralmente, catalisadores sólidos básicos são mais ativos do que sólidos ácidos e requerem tempos de reação relativamente curtos e temperaturas mais baixas.

Dentre os catalisadores reportados para uso na reação de transesterificação nos artigos científicos, estão incluídas enzimas, zeólitas, resinas de troca iônica, guanidinas heterogeneizadas em polímeros orgânicos, óxidos, entre muitos outros (REZENDE, 2006).

3.11.1.2 Etanol e metanol

Questões tais como o custo, a quantidade necessária para a reação, a facilidade da recuperação e reciclagem do álcool, os créditos de imposto sobre os combustíveis e as questões do aquecimento global influenciam a escolha do álcool a ser utilizado na reação de transesterificação.

O metanol e o etanol são os alcoóis primários frequentemente utilizados na reação de transesterificação (AMORIM, 2009). Quando o metanol é usado como reagente, o produto da reação será uma mistura de ésteres metílicos de ácidos graxos, enquanto que se etanol é utilizado como reagente, uma mistura de ésteres etílicos de ácidos graxos será obtida (LAM *et al.*, 2010).

A utilização de metanol apresenta vantagens com relação ao etanol, uma vez que o etanol (álcool com dois átomos de carbono) apresenta uma reatividade inferior à do metanol (com apenas um átomo de carbono), para se conseguir uma mesma velocidade de reação, tempo reacional e grau de conversão é necessário usar uma maior razão molar álcool:óleo, consumindo assim uma maior quantidade de álcool (AMORIM, 2009).

Outra vantagem é o fato do metanol ser mais facilmente obtido com baixo teor de água que o etanol, a presença de água é prejudicial para o processo de transesterificação. Entretanto, a rota metílica possui as desvantagens ambientais, embora possa também ser produzido a partir da biomassa, o metanol é tradicionalmente obtido de fontes fósseis. Além disso, o metanol é um reagente de alta toxicidade.

O etanol apresenta como desvantagem o fato de possuir uma cadeia mais longa que o metanol, o que torna os ésteres etílicos produzidos mais miscíveis na glicerina e prejudica a separação de fases. Entretanto, o fato de possuir um carbono a mais na molécula leva à elevação do número de cetano, levando a otimização da combustão nos motores diesel. As grandes vantagens do etanol para o Brasil são, além do fato de ser menos tóxico que o metanol, o de ser um combustível renovável produzido a preços competitivos (SILVA, 2005).

É importante salientar que a produção de biodiesel pode garantir a sustentabilidade ambiental. Porém, de acordo com Lima *et al.* (2001), citados por Milli *et al.* (2011b), isto só é verdadeiro quando o biodiesel é produzido com etanol, isto porque, este também é obtido a partir de vegetais que realizam a fotossíntese. Seu ciclo de funcionamento começa pela absorção pelas plantas (oleaginosas e cana-de-açúcar) de CO₂ e energia oriunda do sol. Desta forma, as plantas que são as matérias-primas para a produção de biodiesel, absorvem a energia solar juntamente com o CO₂ para realizar o processo de fotossíntese. Posteriormente, essas plantas são levadas para extração de óleo e produção de etanol, e em seguida a produção do biodiesel. Quando este combustível é queimado, novamente acontece a emissão de CO₂, que com a radiação solar, é absorvido pelas plantas no processo, fechando desta forma o ciclo.

3.11.1.3 Produção de glicerina

Com o aumento na demanda de biodiesel, a tendência é uma elevação na produção de coprodutos, sendo a glicerina o principal. De uma forma geral, a glicerina é um álcool trihidroxilado, um líquido incolor, viscoso e de gosto doce. Pode ser extraída de óleos e gorduras, através da produção de sabão, de ácidos graxos, ésteres graxos, e principalmente da produção de biodiesel (MOTA *et al.*, 2009).

Segundo Zhou *et al.* (2008), citados por Mota *et al.* (2009), para cada 90 m³ de biodiesel produzidos por transesterificação são gerados, aproximadamente, 10 m³ de glicerina. Dessa forma, analisando-se que atualmente é obrigatória no Brasil a adição de 5% de biodiesel no óleo diesel, para isso são necessários aproximadamente 2,6 milhões de toneladas do biocombustível por ano, gerando

quase 300 mil toneladas de glicerina por ano em média. No entanto, esta quantidade de glicerina é muito superior ao consumo e está saturando o mercado, pois há um excedente que não é absorvido e leva a queda do preço desse subproduto.

Este cenário indica a necessidade de se buscar aplicações à glicerina, agregando valor à sua cadeia produtiva.

A utilização da glicerina já é conhecida, em indústrias de cosméticos, ela é aplicada como emoliente e umectante em cremes hidratantes, pastas de dente, desodorantes e maquiagens. Nas industriais farmacêuticas destaca-se aplicação em xaropes, pomadas, composições de cápsulas, antibióticos entre outros. No ramo alimentício também é empregada como umectante na fabricação de balas, refrigerantes e doces (SANTOS, 2009).

Porém, devido ao volume excedente que tende somente a aumentar, buscam-se novas aplicações para este subproduto.

Em recentes estudos, são relatadas as transformações do glicerol em éteres, acetais e ésteres, todos estes com potencial para serem aditivos para diesel e biodiesel (MILLI *et al.*, 2011a). A produção de gás de síntese a partir do glicerol também surgiu como uma alternativa interessante, sobretudo se a reação for acoplada a um processo Fischer-Tropsch para produção de hidrocarbonetos na faixa da gasolina e do diesel, pois melhora significativamente o balanço energético (MOTA *et al.*, 2009).

Já são produzidos produtos de desidratação e de oxidação do glicerol, os quais têm grande valor comercial. Um exemplo é a acroleína, que pode ser produzida na desidratação do glicerol sobre catalisadores ácidos, como H₂SO₄, zeólitas, ácido nióbbico e heteropoliácidos.

Outro alvo de pesquisas da aplicação da glicerina é a produção de etanol. O que é de significativa importância, pois como o etanol é um dos componentes para produção de biodiesel e glicerina, sua obtenção a partir da glicerina gera um reciclo no processo e torna esta produção bastante vantajosa.

A produção e a utilização dos produtos oriundos da glicerina, além das outras aplicações abordadas, podem diminuir a quantidade de glicerina ofertada no mercado e agregar maior preço para a mesma (MILLI *et al.*, 2011a).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste trabalho foi avaliado o potencial de catalisadores heterogêneos na transesterificação da miscela oleosa obtida a partir da extração de óleo de soja com etanol.

A soja foi cedida pela empresa Granol, na forma laminada com 21,9% de óleo, e 8,58% de umidade. O etanol comercial utilizado como solvente para a extração possuía grau de pureza 99,7% (v/v).

Os catalisadores heterogêneos (argila impregnada com KF e [CTA]Si-MCM-41) utilizados na reação de transesterificação da miscela oleosa foram produzidos no Laboratório de Catálise e Biocombustíveis do Curso de Tecnologia em Biocombustíveis (UFPR - *Campus* Palotina).

Nesta pesquisa foi utilizada uma argila brasileira (bentonita) pré-tratada com um sal inorgânico. Para a modificação da argila foi preparada uma suspensão de 15% m/v de argila em solução de KF ($1,7 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) sendo mantida sob agitação constante a temperatura ambiente por 30 minutos. A suspensão foi levada a um evaporador rotatório para a remoção da água e o material obtido submetido à secagem completa em estufa elétrica na temperatura de $110 \text{ }^{\circ}\text{C}$ por 24 horas. O material seco foi desaglomerado em almofariz até passagem completa em peneira #80 mesh e o pó obtido foi mantido em dessecador até o uso.

Para a obtenção da peneira molecular Si MCM-41 foi realizado o método descrito por Grün (1999). O meio reacional composto por CTMABr - 99% (direcionador), NH_4OH - 29% (agente mineralizante), TEOS - 98% (tetraetilortosilicato) como fonte de sílica, EtOH (álcool etílico) que atua como co-solvente do TEOS e água ultra purificada. O CTMABr foi dissolvido em água e uma solução de álcool etílico/ NH_4OH foi adicionada à primeira. Após 15 minutos de agitação a $30 \text{ }^{\circ}\text{C}$ o TEOS foi adicionado ao meio reacional o qual permaneceu em agitação por 2 horas, resultando em um gel de composição molar $1\text{TEOS}:0,3\text{C}_{16}\text{TMABr}:11\text{NH}_3:144\text{H}_2\text{O}:58\text{EtOH}$. Em seguida o gel foi lavado com 100 mL de água, filtrado e seco à $60 \text{ }^{\circ}\text{C}$ por 24 horas. Após secagem, diminuiu-se a granulometria do material em almofariz e o pó obtido foi mantido em dessecador até o uso.

Todos os demais reagentes empregados nas análises foram de grau analítico.

4.1 Caracterização da Soja, Miscela e Biodiesel

4.1.1 Umidade

A umidade na soja foi determinada em estufa à 130 °C ± 3 °C, por aproximadamente 3 horas, segundo o método AOCS Ac 2-41 (2003) e foi calculada pela equação:

$$\text{Umidade e material volátil, \%} = \frac{\text{Perda de massa (g)}}{\text{Massa da amostra (g)}} \times 100$$

A determinação do teor de água ou de hidratação (%) da miscela oleosa foi feita através do cálculo: 100% - (% teor de álcool + % material não volátil).

4.1.2 Teor de lipídios

Os teores de óleo na soja laminada e no farelo de soja foram determinados pelo método AOCS Ac 3-44 (2003), em extrator Soxhlet, com amostras de 2 g, utilizando hexano como solvente. O óleo extraído foi pesado e o teor de óleo foi calculado pela seguinte equação:

$$\text{Óleo na amostra, \%} = \frac{\text{Massa de óleo (g)}}{\text{Massa da amostra (g)}} \times 100$$

O teor de lipídeos da miscela oleosa foi determinado pelo método descrito por Hara & Radin (1978), que consiste na adição de 7,5 mL de hexano P.A., 2 mL de isopropanol e 2 mL de água destilada à uma amostra de 5 mL das misturas homogeneizadas em um funil de separação. Após agitação da mistura durante 30 segundos, deixou-se a mesma repousar até a separação em duas fases, a fase

superior, correspondente à mistura de hexano e óleo foi transferida para balões devidamente tarados. Essa fração foi submetida a evaporação em rota-evaporador a 65 °C, tendo a fração hexano separada da mistura e o óleo quantificado por pesagem em balança analítica.

A porcentagem de óleo foi calculada pela seguinte equação:

$$\text{Teor de lipídios, \%} = \frac{\text{Massa de óleo (restante no balão) (g)} \times 100}{\text{Massa da amostra (g)}}$$

4.1.3 Grau alcoólico

O grau alcoólico da miscela oleosa foi determinado por destilação e leitura em densímetro digital, modelo DMA-48, marca Anton Paar.

4.1.4 Acidez

A acidez da miscela oleosa foi determinada por titulação ácido-base, pelo método AOCS Ca 5a-40 (2003), conforme a equação:

$$\text{Ácidos graxos livres em ácido oleico (\%)} = \frac{V \times M \times 28,2}{m}$$

V= Volume de base gasto na titulação (mL)

M= Concentração molar da solução alcalina de NaOH

m= Massa da amostra (g)

Também foi determinada a acidez em mg de NaOH/g de amostra, através do cálculo:

$$\text{IA} = \frac{\text{mg de NaOH}}{\text{massa da amostra (g)}}$$

4.1.5 Material não volátil

O teor de materiais não voláteis na miscela oleosa foi mensurado pelo método Ca 2b-38 da AOCS (2003), colocando-se 5 g da amostra em um béquer devidamente tarado, e em seguida colocou-se para aquecer em chapa de aquecimento até aproximadamente 130 °C, a aproximação do “ponto final” foi percebida pela cessão da formação de bolhas de vapor bem como de espuma, quando o ponto final foi aparentemente alcançado, a amostra foi aquecida momentaneamente até o ponto de fumaça, com cautela para não aquecer demasiadamente. Armazenou-se em dessecador até esfriar e pesou-se a amostra. Para o cálculo foi utilizada a equação:

$$\text{Água e materiais voláteis, \%} = \frac{\text{Perda de massa (g)}}{\text{Massa da amostra (g)}} \times 100$$

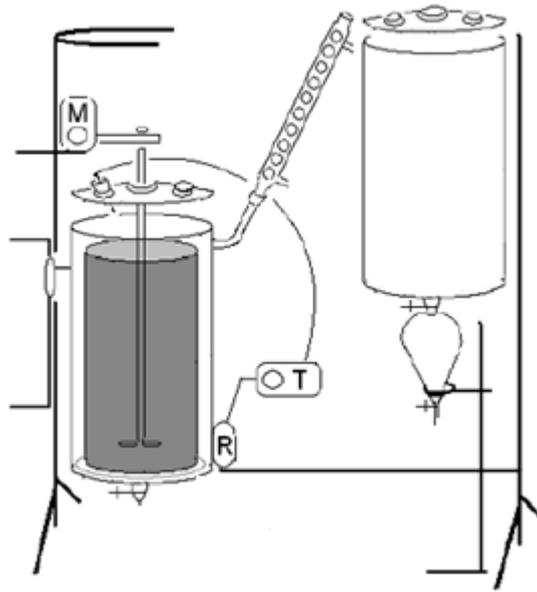
E após foi feito o cálculo:

$$\text{Material não volátil, \%} = 100\% - \% \text{ de água e materiais voláteis}$$

4.1.6 Extração de óleo com etanol

A extração do óleo de soja foi realizada pelo método de imersão em equipamento existente na ESALQ/USP. Este equipamento é constituído por um tanque de inox com capacidade de 13 litros, com camisa dupla para circulação de água aquecida por duas resistências (uma resistência de 2500 W e outra de 1600 W) e um cesto interno vazado com furos de 10 mm de diâmetro, ambos de aço inox, que sustentam um saco de tecido de algodão, onde se coloca o material a ser extraído sob agitação promovida por uma hélice, acionada por um motor (200 oscilações/min). A capacidade máxima do cesto é de 4 Kg de soja. O sistema conta com um termostato, um condensador e um termômetro.

Esse equipamento (Figuras 15 e 16) é composto por um sistema de extração, à esquerda, e um sistema de armazenamento da miscela, à direita. As misturas oriundas do sistema de extração são retiradas pela parte inferior do sistema de extração e levadas para a decantação.



M= motor; R= resistência; T= termostato.

FIGURA 15 - ESQUEMA PARA EXTRAÇÃO DO ÓLEO COM ETANOL E ARMAZENAMENTO DAS MISCELAS.

FONTE: ADAPTADO DE TOMAZIN JUNIOR (2008)



FIGURA 16 - EQUIPAMENTO PARA A EXTRAÇÃO DO ÓLEO COM ETANOL E ARMAZENAMENTO DAS MISCELAS.

FONTE: O AUTOR

As condições operacionais para a extração foram a temperatura de ebulição do etanol (78 °C), e a proporção soja:solvente de 2:1 m/v. A soja laminada antes do início da extração permaneceu por 30 minutos no tanque para embebição com 1 L de miscela pobre. Dadas as dificuldades encontradas para recuperar o etanol após extração, devido à sua hidratação, procurou-se reaproveitar a miscela pobre e aplicar etanol a 99% no último banho, para garantir a retirada máxima de óleo da matriz, conforme procedimento adotado por Regitano-d'Arce (1991).

Considerando a maior eficiência relatada por testes anteriores em que a extração do óleo de soja laminada foi realizada com três banhos de miscela pobre e um último banho com etanol 99% (v/v), este foi o procedimento adotado para a produção das mistelas. O tempo de extração foi de 60 minutos para cada banho. Após a extração de cada banho, a miscela, ainda quente, foi drenada do tanque durante dez minutos e resfriada naturalmente até a temperatura ambiente. A soja parcialmente desengordurada foi mantida no tanque, aguardando a drenagem da miscela de extração, para imediatamente receber a nova fase solvente de extração que é nova miscela pobre ou etanol puro, como último banho.

Após o resfriamento da miscela, três fases foram identificadas: fase goma, fase rica em óleo (miscela rica ou oleosa) e fase rica em álcool (miscela pobre ou etanólica). A fase goma depositou-se no fundo do recipiente e foi recuperada quando as mistelas foram retiradas por sifonação. A miscela rica em óleo foi separada da miscela pobre e filtrada em filtro de papel qualitativo sob vácuo. A miscela pobre foi reutilizada nas extrações posteriores.

4.1.7 Eficiência da extração

Após a extração, o óleo que permaneceu no farelo, foi denominado óleo residual do farelo (ORF), e teve a fração lipídica determinada pelo método citado no item 4.1.2.

A eficiência da extração foi calculada pela equação:

$$EE = \frac{(LS - LE)}{LS} \times 100$$

Em que:

EE = eficiência da extração (%)

LE = massa de lipídeos extraídos (%)

LS = teor de lipídeos na soja laminada (%)

4.1.8 Transesterificação etílica a partir da miscela oleosa com catalisadores heterogêneos

As reações foram feitas em um reator de aço inox com volume útil de 50 cm³, com registro de pressão autógena e de temperatura por um manômetro acoplado à tampa do reator e um termômetro externo ao mesmo. Foram utilizados como reagentes, a miscela rica em óleo de soja e os catalisadores heterogêneos, peneiras moleculares mesoporosas com estrutura Si-MCM-41 e argilas modificadas com KF. As reações foram conduzidas sobre agitação magnética com o reator aquecido por um sistema adaptado com banho de óleo. Ao término da reação as frações correspondentes ao biodiesel e a glicerina foram devidamente separadas e tratadas para posterior análise. A Figura 17 apresenta o reator imerso no sistema de aquecimento de banho de óleo.



FIGURA 17 - REATOR E SISTEMA ADAPTADO COM BANHO DE ÓLEO.
FONTE: O AUTOR

Para proceder às reações, foi aplicado um planejamento experimental fatorial envolvendo duas variáveis explanatórias (temperatura da reação e concentração de catalisador em relação à massa de óleo). O delineamento experimental aplicado foi apresentado nas Tabelas 3 e 4, que apresenta os níveis codificados e reais das variáveis estudadas compreendendo o ponto inferior (-1), superior (+1) e central (0). A razão molar óleo:etanol foi mantida em 1:9 e o tempo de reação em 90 minutos. A resposta foi o rendimento em ésteres etílicos. Os ensaios foram efetuados em ordem aleatória, segundo o procedimento determinado por Barros Neto *et al.* (1996).

TABELA 3 - DELINEAMENTO EXPERIMENTAL (PLANEJAMENTO FATORIAL COM PONTO CENTRAL 2²) PARA TRANSESTERIFICAÇÃO DE MISCELA COM PENEIRA MOLECULAR [CTA]Si-MCM-41.

Ensaio	Variáveis explanatórias			
	Temperatura (°C)		Catalisador (%)	
	valor	valor real	valor	valor real
	codificado		codificado	
1	-1	50	-1	2
2	+1	90	-1	2
3	-1	50	+1	7
4	+1	90	+1	7
5	0	70	0	5
6	0	70	0	5
7	0	70	0	5

TABELA 4 - DELINEAMENTO EXPERIMENTAL (PLANEJAMENTO FATORIAL COM PONTO CENTRAL 2²) PARA TRANSESTERIFICAÇÃO DE MISCELA COM ARGILA MODIFICADA.

Ensaio	Variáveis explanatórias			
	Temperatura (°C)		Catalisador (%)	
	valor	valor real	valor	valor real
	codificado		codificado	
1	-1	65	-1	20
2	+1	75	-1	20
3	-1	65	+1	30
4	+1	75	+1	30
5	0	70	0	25
6	0	70	0	25
7	0	70	0	25

4.1.9 Purificação do biodiesel

Depois de finalizada a reação, o conteúdo do reator foi escoado em um funil com papel filtro e deixou-se filtrar. Após foi levado a um evaporador rotativo a 78 °C por um período determinado até a retirada do excesso de etanol.

Então, levou-se a mistura para a centrífuga por 15 minutos à 3000 rpm, para separar o biodiesel (fase superior) da glicerina (fase inferior).

O biodiesel foi colocado em um tubo, no qual foi adicionado determinada quantidade de sulfato de sódio anidro e agitou-se por pelo menos 5 minutos em um agitador de tubos (Vórtex). Depois da agitação, levou-se novamente para a centrífuga (10 min a 3000 rpm) para separar o sólido que ficou depositado no fundo. O biodiesel foi então armazenado para ser levado a análise de teor de ésteres etílicos, feita por cromatografia gasosa.

4.1.10 Teor de ésteres

O teor de ésteres etílicos no biodiesel (taxa de conversão ou rendimento em ésteres etílicos de ácidos graxos) foi determinado por cromatografia gasosa segundo a norma EN 14103 do *Comité Européen de Normalisation*. De acordo com essa norma a uma alíquota de amostra foi adicionado o padrão interno metil heptadecanoato (C17:0), a amostra foi injetada no CG no modo split, analisada em coluna capilar com fase estacionária polar (Carbowax) e detectado por detector de ionização em chama (DIC), então o cálculo da porcentagem de ésteres foi feito por calibração interna.

O conteúdo de ésteres C, expresso por uma fração de porcentagem em massa foi calculado usando a seguinte fórmula:

$$C = \frac{(\sum A) - A_{EI}}{A_{EI}} \times \frac{C_{EI} \times V_{EI}}{m} \times 100$$

Em que:

$\sum A$ é a área total do pico do metil éster em C₁₄ até C_{24:1};

A_{EI} é a área do pico correspondente ao metil heptadecanoato;

C_{EI} é a concentração, em mg por mL, da solução de metil heptadecanoato usada;

m é a massa, em mg, da amostra.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Extração do Óleo

Para a extração do óleo de soja foram empregados três banhos com miscela pobre e um com etanol anidro. O emprego da miscela pobre promoveu o desengorduramento parcial da soja, necessitando da aplicação de etanol anidro apenas no último banho realizado com etanol 99%. As miscelas foram obtidas após resfriamento à temperatura ambiente, separação da goma e filtração, resultando em uma miscela rica em álcool (miscela pobre), com até 90% (v/v) de etanol, e outra rica em óleo (miscela rica), com 84,73% (m/m) de óleo de soja. As miscelas obtidas (miscela rica e pobre) são ilustradas na Figura 18.

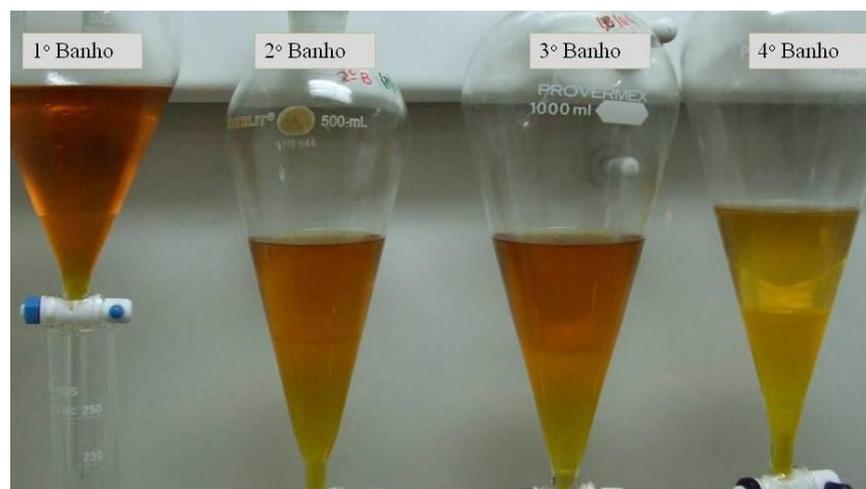


FIGURA 18 - MISCELA DE CADA BANHO APÓS RESFRIAMENTO. CAMADA SUPERIOR MISCELA POBRE EM ÓLEO E CAMADA INFERIOR = MISCELA RICA EM ÓLEO.
 FONTE: O AUTOR

A eficiência da extração mensurada pelo teor de óleo residual no farelo (8,25%) obtido após a extração revelou um percentual de 62,32%.

O alto teor de óleo residual do farelo pode ser uma função da umidade da matéria-prima ou tempo de contato da matéria-prima com o solvente ou miscela (SMITH, 1952). A redução da umidade, a pré-prensagem ou mais banhos com etanol anidro garantem o esgotamento total do óleo e aumentam a eficiência de extração. Entretanto, há maior gasto de energia, o que procurou-se evitar neste trabalho.

Principalmente a redução do teor de água na soja laminada poderia melhorar a eficiência do processo. A água presente em ambas as misturas (rica e pobre) pode ser proveniente da soja laminada, esta água é arrastada para a miscela devido à sua afinidade com o etanol. Apesar do consumo de energia, a redução do teor de água da matéria-prima pode ser considerada para reduzir o efeito de diluição do etanol e aumentar sua força como extrator de óleo.

Em geral, um tratamento térmico das sementes ou qualquer outra matéria graxa com baixo teor de óleo (inferior a 20-25%), antes da extração com solvente, deve ser considerado para aumentar a qualidade e o rendimento em óleo extraído.

5.2 Caracterização das Misturas

As misturas ricas provenientes da extração com etanol foram misturadas e o produto final foi analisado. As análises foram feitas em triplicata.

Os resultados apresentados na Tabela 5 demonstram algumas características da matéria-prima utilizada para a reação de transesterificação.

TABELA 5 - COMPOSIÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DA MISTURA RICA PROVENIENTE DO ENSAIO DE EXTRAÇÃO DE ÓLEO DE SOJA COM 4 BANHOS DE IMERSÃO.

Parâmetros	Mistura rica
Álcool (%)	06,10
Material não-volátil (%)*	90,45
Índice de acidez (mg NaOH/g)	00,67
Índice de acidez (%)	00,47
Água (%)	03,45

FONTE: DADOS DE PESQUISA, 2012

*no teor de material não-volátil está incluído o teor de lipídeos (84,73%).

O teor de álcool presente na miscela rica (6,10% m/m) pode participar como aceptor de acila na reação de transesterificação, assim o mesmo foi aproveitado e foi necessário somente adicionar etanol até completar a relação estequiométrica ideal para a reação de transesterificação, que neste trabalho foi fixada em 1:9 (óleo:álcool).

Entretanto, alguns compostos encontrados nas misturas podem reduzir a eficiência da conversão em ésteres. Um deles é a presença de água na matéria-prima para produção de biodiesel, visto que ela ocasiona, principalmente a temperaturas mais elevadas, a formação de sabões de ácidos graxos. O que reduz o rendimento de ésteres alquílicos e também dificulta a separação das fases, ésteres e glicerina. Há ainda um problema técnico relacionado ao uso do biodiesel com alto teor de sabão que são os danos nos motores devido à formação de depósitos e corrosão (VICENTE *et al.*, 2004).

Além da água, o índice de acidez também é de extrema importância para altos rendimentos em ésteres. Ambos influenciam negativamente a reação à medida que suas concentrações aumentam. Um índice de acidez superior a 1,0 mg KOH/g (0,5% AGL) e teores de água mais altos do que 0,3% de água comprometem a completa conversão de ésteres (HAAS & FOGLIA, 2006). Além disso, altos índices de acidez podem causar corrosão no tanque de armazenamento, bem como nos motores. Existem também informações técnicas que admitem perda de óleo em nível dobrado ao de acidez, ou seja, o incremento de 0,1% de acidez no óleo bruto proporciona redução de 0,2% na massa de óleo (LACERDA FILHO *et al.*, 2008).

Existe um efeito sinérgico quando ácidos graxos livres e água estão presentes no sistema de reação, que aumenta consideravelmente a possibilidade de ocorrência de saponificação.

Segundo a Anvisa (1999) índices de acidez de óleos brutos de soja obtidos tradicionalmente pela extração com hexano devem ser de até 2% em ácido oleico. Já o índice de acidez de óleos refinados deve ser no máximo de 0,3%. A miscela obtida nesta pesquisa apresentou índice de acidez de 0,47%, demonstrando que a extração com etanol foi capaz de diminuir significativamente a acidez do óleo, portanto, pode-se dizer que o óleo obtido foi parcialmente refinado.

No caso da miscela desta pesquisa, o índice de acidez não se encontra tão elevado, porém o teor de água está muito acima do recomendável, o que pode

ter influenciado a transesterificação, pois a reação foi realizada sem qualquer preparo prévio da miscela oleosa. O que indica a necessidade de tratamento desta matéria-prima anteriormente a sua transformação em biodiesel. Além disso, pode ser possível aumentar os rendimentos em ésteres realizando mudanças no procedimento de reação, tais como temperatura e intervalo de tempo reacional, concentração de catalisador e razão molar óleo:álcool.

5.3 Produção de Biodiesel a Partir da Miscela Oleosa com Catalisadores Heterogêneos

A proposta deste trabalho foi dar continuidade ao trabalho realizado no Laboratório de Óleos e Gorduras do Departamento de Agroindústria, Alimentos e Nutrição da ESALQ/USP de extração etanólica de óleo de soja e esterificação direta na miscela oleosa. A extração de óleo com etanol é uma alternativa viável que produz misturas esterificáveis que já foram testadas pela transesterificação direta com catalisadores homogêneos, no trabalho de Sangaletti (2012), promovendo um rendimento em ésteres etílicos de 97,2%. Devido às vantagens aqui apresentadas que os catalisadores heterogêneos têm frente aos homogêneos, buscou-se testar a atividade catalítica de dois catalisadores diferentes (MCM-41 e argila modificada) na esterificação da miscela oleosa.

Na Tabela 6 são apresentados os valores de conversão em massa de ésteres etílicos de ácidos graxos (EEAG) obtidos em cada ponto do planejamento experimental estabelecido para as reações de transesterificação da miscela oleosa com a peneira molecular MCM-41.

TABELA 6 – RESULTADOS PARA O DELINEAMENTO EXPERIMENTAL (PLANEJAMENTO FATORIAL COM PONTO CENTRAL 2²) PARA TRANSESTERIFICAÇÃO DE MISCELA COM PENEIRA MOLECULAR [CTA]Si-MCM-41

Ensaio	Variáveis explanatórias				Resposta
	Temperatura (°C)		Catalisador (%)		% EEAG (m)
	valor codificado	valor real	valor codificado	valor real	
1	-1	50	-1	2	08,15
2	+1	90	-1	2	<08,00
3	-1	50	+1	7	<08,00
4	+1	90	+1	7	<08,00
5	0	70	0	5	12,50
6	0	70	0	5	12,50
7	0	70	0	5	13,40

FONTE: DADOS DE PESQUISA, 2012

O que se constatou em alguns ensaios reacionais com a peneira molecular (ensaios 2, 3 e 4) foi a não separação de fases (éster/glicerina) após o término da reação e a alta formação de emulsões.

Já nos outros ensaios observou-se uma separação, entretanto, houve ínfima formação de sabão e baixa conversão em ésteres etílicos, quantificada por cromatografia gasosa, com valores de 12,5% no ponto central (razão molar de 1:9, temperatura de 70 °C e concentração de catalisador de 5%), que diminuiu para 8,15% com o decréscimo nos valores de temperatura e concentração de catalisador (temperatura de 50 °C e concentração de 2% de catalisador).

Porém, neste caso, deve-se considerar que na etanolise com catálise alcalina, a separação e a purificação dos produtos são mais dificultosas devido a formação de emulsões estáveis e a reação de transformação de triglicerídeos em ésteres ser muito complexa. Grande parte da complexidade do processo origina-se de contaminantes na matéria-prima, como água e ácidos graxos livres (VAN GERPEN, 2005).

Como observado anteriormente, o teor de água na miscela foi de aproximadamente 3,45%, deve-se considerar, portanto, que a formação de sabão e a baixa conversão em ésteres são influenciadas por este teor de umidade.

Na Tabela 7 são apresentados os valores de conversão em massa de ésteres etílicos de ácidos graxos (EEAG) obtidos em cada ponto do planejamento

experimental estabelecido para as reações de transesterificação da miscela oleosa com a argila modificada.

TABELA 7 - RESULTADOS PARA O DELINEAMENTO EXPERIMENTAL (PLANEJAMENTO FATORIAL COM PONTO CENTRAL 2²) PARA TRANSESTERIFICAÇÃO DE MISCELA COM ARGILA MODIFICADA.

Ensaio	Variáveis explanatórias				Resposta
	Temperatura (°C)		Catalisador (%)		% EEAG (m)
	valor	valor real	valor	valor real	
	codificado		codificado		
1	-1	65	-1	20	11,09
2	+1	75	-1	20	27,40
3	-1	65	+1	30	17,80
4	+1	75	+1	30	<08,00
5	0	70	0	25	08,40
6	0	70	0	25	08,40
7	0	70	0	25	08,40

FONTE: DADOS DE PESQUISA, 2012

Nos testes catalíticos realizados com argila modificada observou-se claramente a separação de fases (biodiesel/glicerina) e pela análise de cromatografia gasosa confirmou-se que ésteres etílicos foram produzidos. Os ensaios do ponto central (razão molar de 1:9, temperatura de 70 °C e concentração de catalisador de 25%), apresentaram média de 8,4% de conversão.

As condições de transesterificação que apresentaram maiores conversões em ésteres foram encontradas com o aumento da temperatura e diminuição da porcentagem do catalisador com relação ao ponto central. Os valores de razão molar 1:9, porcentagem de catalisador 20% e temperatura de 75 °C, por 90 minutos sob agitação constante, proporcionaram um rendimento de 27,4% em ésteres etílicos.

O teor de ésteres mínimo exigido pela ANP (2012) é de 96,5% em massa. O biodiesel produzido com os dois catalisadores sólidos não se enquadra nesta exigência, mas deve-se salientar que com alterações na qualidade da matéria-prima (miscela oleosa) e nas condições operacionais de transesterificação pode-ser que haja meios de se chegar a resultados próximos aos requeridos pela legislação.

6. CONCLUSÃO

O uso de etanol e de óleo de soja para obtenção de misturas oleosas a serem aplicadas na produção de biodiesel foi viável ambiental e economicamente, pois o etanol que foi utilizado como solvente no processo de extração, além de ser de fonte renovável e produzido em larga escala no país, pôde ainda ser aproveitado como aceitador de acila na reação de transesterificação direta em mistura (óleo:etanol).

A extração em escala semi-piloto com recirculação de mistura pobre apresentou eficiência de 62,32%. Ajustes devem ser feitos, como redução da umidade do grão de soja, pré-prensagem ou mais banhos com etanol 99%, para reduzir o teor de óleo residual no farelo, que ainda ficou mais alto do que o desejável para aplicação industrial (cerca de 1%).

Para realizar a reação de transesterificação, a mistura oleosa obtida deste processo deve apresentar características adequadas para possibilitar elevados rendimentos em biodiesel. A mistura obtida sofreu uma remoção parcial dos ácidos graxos livres, pois o índice de acidez se enquadra dentro dos níveis exigidos para a reação de transesterificação (menos de 1 mg de KOH/g), entretanto, o teor de água foi muito elevado. A umidade presente na matéria-prima promove a desativação do catalisador (quando este for básico) e, posteriormente, forma ácidos graxos livres.

Os resultados de conversão em ésteres etílicos apresentados pela peneira molecular e pela argila modificada sugerem a atividade catalítica destes catalisadores, sendo que a argila teve mais atividade. Perdas de rendimento deveram-se a saponificação dos triglicerídeos. Para melhores resultados deve-se considerar a redução do teor de água na mistura oleosa utilizada como matéria-prima e, além disso, aperfeiçoar as condições reacionais da transesterificação.

REFERÊNCIAS

AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY – AOCS. **Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists' Society**. 5 ed. Champaign, 2003.

AMORIM, A. L. S. **Biodiesel a Partir de Óleo Alimentar Usado: Estudo de Catalisadores**. Dissertação (Mestrado em Engenharia do Ambiente), Universidade de Aveiro. 2009.

AMORIM, F. A. & VELLO, N. A. **Melhoramento Genético para Alterar a Composição dos Ácidos Graxos em Soja**. Disponível em: <<http://www.genetica.esalq.usp.br/pub/seminar/FAAmorim-200901-Resumo.pdf>>. Acesso em: 05/07/2012.

ANP- Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/>>. Acesso em: 25/03/2012.

ANP- Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Lei Nº 11.097, de 13.1.2005 - DOU 14.1.2005**. 2005. Disponível em: <<http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll?f=templates&fn=default.htm&vid=anp:10.1048/enu>>. Acesso em: 26/03/2012.

ANP – **Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis**. Superintendência de Refino e Processamento de Gás Natural – SRP. Boletim Mensal de Biodiesel, Abril de 2012. 2012a.

ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Resolução ANP Nº 14, de 11.5.2012 - DOU 18.5.2012**. 2012b. Disponível em: <http://nxt.anp.gov.br/nxt/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2012/maio/ranp%2014%20-%202012.xml>. Acesso em: 23/05/2012.

ANVISA - Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Resolução RDC nº 482, de 23 de setembro de 1999 - DOU 13.10.1999**. Disponível em: <http://portal.anvisa.gov.br/wps/wcm/connect/a2190900474588939242d63fbc4c6735/RDC_482_1999.pdf?MOD=AJPERES>. Acesso em: 02/06/2012.

BABICZ, I. **Produção de Diacilglicerois Via Hidrólise Enzimática de Óleo de Palma**. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ, Escola de Química – EQ, 2009.

BALAT, M. **Production of Biodiesel From Vegetable Oils: A Survey**. Energy Sources, Part A, v. 29, p. 895-913, 2007.

BALIZA, D. P.; CARDOSO, M. G.; VILELA, F. J.; GUIMARÃES, L. G. L.; SILVA, V. F.; PEREIRA, A. A.; CASTRO NETO, P.; FRAGA, A. C. **Extração do Óleo Fixo da Torta Oriunda da Prensagem Industrial de Sementes de *Ricinus ommunis***

(Mamona). I Congresso Brasileiro de Mamona. Energia e Sustentabilidade. Campina Grande-PB, 2004.

BANERJEE, A. & CHAKRABORTY R. **Parametric Sensitivity in Transesterification of Waste Cooking Oil for Biodiesel Production – A Review.** Resources, Conservation and Recycling, v. 53, p.490–7, 2009.

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como Fazer Experimentos.** 4. ed. Porto Alegre: Bookman, 1996.

BECKEL, A. C.; BELTER, P. A.; SMITH, A. K. **Laboratory study of continuous vegetable oil extraction.** Industrial and Engineering Chemistry: Analytical Edition, v. 18, p. 56-58, 1946.

BECKEL, A. C.; BELTER, P. A.; SMITH, A. K. **Solvent Effects on the Products of Soybean Oil Extraction.** Journal of the American Oil Chemists' Society, p. 7-9, 1948.

BELTRÃO, N. E. M. & OLIVEIRA, M. I. P. **Oleaginosas e Seus 'Oleos: Vantagens e Desvantagens para Produção de Biodiesel.** EMBRAPA ALGODÃO. Campina Grande – PB, 2008.

BIODIESEL AMERICA'S ADVANCED BIOFUEL. **Production statistics.** Disponível em: <<http://www.biodiesel.org/>>. Acesso em: 20/05/2012.

BORGES, M. E. & DÍAZ, L. **Recent Developments on Heterogeneous Catalysts for Biodiesel Production by Oil Esterification and Transesterification Reactions: A Review.** Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 16, p. 2839–2849, 2012.

BRUM, A. A. S. **Métodos de Extração e Qualidade da fração lipídica.** Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba – SP, 2004.

BRUM, A. A. S.; ARRUDA, L. F.; REGITANO-D'ARCE, M. A. B. **Métodos de Extração e Qualidade da Fração Lipídica de Matérias-primas de Origem Vegetal e Animal.** Quim. Nova, v. 32, n. 4, p. 849-854, 2009.

CAI, Q.; LIN, W. Y.; XIAO, F. S., PANG, W. Q., CHEN, X. H., ZOU, B. S. **The Preparation of Highly Ordered MCM-41 With Extremely Low Surfactant Concentration.** Microp. Mesop. Mater., v. 32, p. 1-15, 1999.

CÂMARA, G. M. S. **Biodiesel Brasil - Estado Atual da Arte.** Conselho de Informações Sobre Biotecnologia. Piracicaba - SP, 2006.

CARMO JR., A. C.; SOUZA, L. K.C.; COSTA, C. E.F.; LONGO, E.; ZAMIAN, J. R.; ROCHA FILHO, G. N. **Production of Biodiesel by Esterification of Palmitic Acid Over Mesoporous Aluminosilicate Al-MCM-41.** Fuel, v. 88, p. 461–468, 2009.

CAVALCANTE, R. M. **Predição da Densidade de Biodiesel Proveniente de Diferentes Matérias-Primas**. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Rio de Janeiro - RJ, 2010.

CHEN Y.; XIAO B.; CHANG J.; FU Y.; LV P.; WANG X. **Synthesis of Biodiesel From Waste Cooking Oil Using Immobilized Lipase in Fixed Bed Reactor**. *Energy Conversion and Management*, v. 50, p. 668–73, 2009.

CHENG, C. F.; PARK, D. H.; KLINOWSKI, J. **Optimal Parameters for the Synthesis of the Mesoporous Molecular Sieve [Si]-MCM-41**. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, v. 93, n. 1, p. 193-197, 1997.

CLARK, J. H. & RHODES, C. N. **Clean Synthesis Using Porous Inorganic Solid Catalysts and Supported Reagents**. Capítulos 1 e 4. *RSC Clean Technology Monographs*: Cambridge, 2000.

CORDEIRO, C. S.; SILVA, F. R.; WYPYCH, F.; RAMOS, L. P. **Catalisadores Heterogêneos para a Produção de Monoésteres Graxos (Biodiesel)**. *Quim. Nova*, v. 34, n. 3, p. 477-486, 2011.

COELHO, A. C. V.; SANTOS, P. S.; SANTOS, H. S. **Argilas Especiais: Argilas Quimicamente Modificadas – Uma Revisão**. *Quim. Nova*, v. 30, n. 5, p. 1282-1294, 2007.

CORREIA, I. M. S. **Extração e Pirólise do Óleo de Girassol (*Helianthus annus L.*) Visando a Produção de Biocombustíveis**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Centro de Tecnologia. Natal – RN, 2009.

DOMINGOS, A. K. **Produção de Biodiesel Via Catálise Heterogênea**. Dissertação (Doutorado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ, Escola de Química – EQ. Rio de Janeiro - RJ, 2010.

DORSA, R. **Tecnologia de óleos vegetais**. Campinas: Ideal, 2004.

EBB – European Biodiesel Board. Statistics: **The EU biodiesel industry**. Disponível em: <<http://www.ebb-eu.org/>>. Acesso em: 15/05/2012.

EMBRAPA - Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Embrapa Soja. Disponível em: <<http://www.cnpso.embrapa.br/>>. Acesso em: 26/03/12.

ENWEREMADU C. C.; MBARAWA M. M. **Technical Aspects of Production and Analysis of Biodiesel From Used Cooking Oil – A Review**. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v.13, p. 2205–2224, 2009.

FABIANO, D. P. **Síntese e Avaliação de Sílica Tipo M41S Contendo Cátions CTA em Transesterificação Catalítica.** Tese (Doutorado em Engenharia Química), Universidade Federal de São Carlos – UFSCar. São Carlos – SP, 2010a.

FABIANO, D. P.; HAMAD, B.; CARDOSO, D.; ESSAYEM, N. **On the Understanding of the Remarkable Activity of Template-containing Mesoporous Molecular Sieves in the Transesterification of Rapeseed Oil With Ethanol.** Journal of Catalysis, v. 276, p. 190–196, 2010b.

FARIAS, R. F. **Introdução aos Biocombustíveis.** Rio de Janeiro: Editora Ciência Moderna Ltda., 2010.

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.** Quím. Nova, Vol. 28, No. 1, 19-23, 2005.

FERREIRA-DIAS, S.; VALENTE, D. G.; ABREU, J. M. F. **Comparison Between Ethanol and Hexane for Oil Extraction From *Quercus suber* L. fruits.** Grasas y Aceites, v. 54. Fasc. 4, p. 378-383, 2003.

FIGUEIREDO, J. L. & RAMÔA, F. R. **Catálise Heterogénea.** Fundação Calouste Gulbenkian: Lisboa, 1989.

FRANÇA, B. B. **Equilíbrio Líquido-Líquido De Sistemas Contendo Biodiesel De Mamona + Glicerina + Álcool.** Dissertação (Mestrado em Ciências em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro - RJ, 2008.

FREITAS, S. P.; FREITAS-SILVA, O.; MIRANDA, I. C.; COELHO, M. A. Z. **Extração e Fracionamento Simultâneo do Óleo da Castanha-do-Brasil com Etanol.** Ciênc. Tecnol. Aliment., Campinas, 27 (supl.), p. 14-17, 2007.

FREITAS, M. C. M. **A Cultura da Soja no Brasil: O Crescimento da Produção Brasileira e o Surgimento de Uma Nova Fronteira Agrícola.** Enciclopédia Biosfera, Centro Científico Conhecer - Goiânia, v.7, n.12, 2011.

GANDHI, A. P.; JOSHI, K. C.; JHA, K.; PARIHAR, V. S.; SRIVASTAV, D. C.; RAGHUNADH, P.; KAWALKAR, J.; JAIN, S. K.; TRIPATHI, R. N. **Studies on Alternative Solvents for the Extraction of Oil Soybean.** International Journal of Food Science and Technology, Oxford, v. 38, p. 369-375, 2003.

GERPEN, J.V. & KNOTHE, G. **Produção de Biodiesel.** In: KNOTHE, G.; GERPEN, J.V.; FRAHL, J.; RAMOS, L.P. Manual de Biodiesel. São Paulo: Editora Blucher, 2006.

GHESTI, G. F.; MACEDO, J. L.; DIAS, J. A.; DIAS, SÍLVIA C. L. **Produção de Biodiesel Via Transesterificação Etílica com Zeólitas Básicas.** Quím. Nova, v. 35, n. 1, p. 119-123, 2012.

GRUN, M.; UNGER, K. K.; MATSUMOTO, A.; TSUTSUMI, K. **Novel Pathways for the Preparation of Mesoporous MCM-41 Materials Control of Porosity and Morphology**. Microporous and Mesoporous Materials, v. 27, p. 207-216, 1999.

GUERREIRO, L.; PEREIRA, P. M.; FONSECA, I. M.; MARTIN-ARANDA, R. M.; RAMOS, A. M.; DIAS, J. M. L.; OLIVEIRA, R.; VITAL, J. **PVA Embedded Hydrotalcite Membranes as Basic Catalysts for Biodiesel Synthesis by Soybean Oil Methanolysis**. Catalysis Today, v. 156, p. 191–197, 2010.

HAAS, M. J. & FOGLIA, T. A. **Matérias-primas Alternativas e Tecnologia para a Produção de Biodiesel**. In: KNOTH, G.; GERPEN, J.V.; FRAHL, J.; RAMOS, L.P. Manual de Biodiesel. São Paulo: Editora Blucher, 2006.

HANMOUNGJAI, P.; PYLE, L.; NIRANJAN, K. **Extraction of Rice Bran Oil Using Aqueous Media**. J. Chem. Technol Biotechnol, v. 75, p. 348-352, 2000.

HARA, A. & RADIN, N. S. **Lipid Extraction of Tissues With a Low-toxicity Solvent**. Analytical Biochemistry, v. 90, n. 1, p. 420-426, 1978.

HUANG, G.; CHEN, F.; WEI, D.; ZHANG, X.; CHEN, G. **Biodiesel Production by Microalgal Biotechnology**. Applied Energy v. 87, p. 38–46, 2010.

IEL/NC - INSTITUTO EVALDO LODI/NÚCLEO CENTRAL. **Álcool Combustível**. Brasília : IEL/NC, 2008.

JOHNSON, L. A. & LUSAS, E. W. **Comparison of Alternative Solvents for Oils Extraction**. Journal of the American Oil Chemists´ Society, v. 60, n. 2, p. 229-242, 1983.

KNOTHE, G.; GERPEN, J. V.; FRAHL, J.; RAMOS, L. P. **Manual de Biodiesel**. São Paulo: Editora Blucher, 2006.

KOHLHEPP, G. **Análise da Situação da Produção de Etanol e Biodiesel no Brasil**. Estudos Avançados, v. 24, n. 68, 2010.

KONDAMUDI, N.; MOHAPATRA, S. K.; MISRA, M. **Quintinite as a Bifunctional Heterogeneous Catalyst for Biodiesel Synthesis**. Applied Catalysis A: General, v. 393, p. 36–43, 2011.

KRESGE, C. T.; VARTULI, J. C.; WIESLAW, J. R.; LEONOWICS, M. E. **The Discovery of Exxon Mobil’s M41S Family of Mesoporous Molecular Sieves**. Studies in Surface Science and Catalysis, v. 148, 2004.

LACERDA FILHO, A. F.; DEMITO, A.; VOLK, M. B. S. **Qualidade da Soja e Acidez do Óleo (Nota Técnica)**. Disponível em: <<http://www.sop.eng.br/pdfs/6d2b57671ce672243df5ff377a083fb3.pdf>>. Acesso em: 02/06/2012.

- LAM, M. K.; LEE, K. T.; MOHAMED, A. R. **Homogeneous, Heterogeneous and Enzymatic Catalysis for Transesterification of High Free Fatty Acid Oil (Waste Cooking Oil) to Biodiesel: A Review.** *Biotechnology Advances*, v. 28, p. 500–518, 2010.
- LAMONICA, H. M. **Biodiesel Potential of a Sugar Mill Integrated Plant Using Soybean Produced in Sugarcane Renovation Fields as Feedstock.** *Energy for Sustainable Development*, v. 12, n. 3, 2008.
- LEUNG, D. Y. C. & GUO, Y. **Transesterification of Neat and Used Frying Oil: Optimization for Biodiesel Production.** *Fuel Processing Technology*, v.87, p. 883–890, 2006.
- LEUNG D. Y. C.; WU X.; LEUNG M. K. H. **A Review on Biodiesel Production Using Catalyzed Transesterification.** *Applied Energy*,v. 87, p. 1083–1095, 2010.
- LÔBO, I. P.; FERREIRA, S. L. C.; CRUZ, R. S. **Biodiesel: Parâmetros de Qualidade e Métodos Analíticos.** *Quim. Nova*, v. 32, n. 6, p. 1596-1608, 2009.
- MA, F. & HANNA, M. A. **Biodiesel Production: A Review.** *Bioresource Technology*, v. 70, p.1-15, 1999.
- MAPA - Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Secretaria de Produção e Agroenergia, Departamento de Cana-de-açúcar e Agroenergia. **Anuário Estatístico da Agroenergia 2010.** 2ª Edição, 2011.
- MARTINS, L. & CARDOSO, D. **Aplicação Catalítica de Peneiras Moleculares Básicas Micro e Mesoporosas.** *Quim. Nova*, v. 29, n. 2, p. 358-364, 2006.
- MARTINS, L. & CARDOSO, D. **Influence of Surfactant Chain Length on Basic Catalytic Properties of Si-MCM-41.** *Micropor. Mesopor. Mater.*, v. 106, p. 8-16, 2007.
- MILLI, B. B.; GRIPA, D. C.; SIMONELLI, G. **Aplicações Alternativas da Glicerina Oriunda do Biodiesel.** *ENCICLOPÉDIA BIOSFERA*, Centro Científico Conhecer – Goiânia, v.7, n.12, 2011a.
- MILLI, B. B.; GRIPA, D. C.; SIMONELLI, G.; OST, M.; MARTINS, D. **Análise das Matérias-primas Empregadas na Produção Brasileira de Biodiesel em 2009 e 2010.** *Enciclopédia Biosfera*, Centro Científico Conhecer, Goiânia-GO, v.7, n.13, 2011b.
- MORAES, D. S.; FILHO, G. N. R.; ZAMIAN J. R. **Síntese de Éster de Cadeia Longa Via Catálise Básica Heterogênea.** *Eclét. Quím.*, v. 34, n. 2. São Paulo – SP, 2009.
- MORETTO, E. & FETT, R. **Tecnologia de Óleos e Gorduras Vegetais na Indústria de Alimentos.** São Paulo: Livraria Varela, 1998.

MOTA, C. J.; SILVA, C. X. A.; GONÇALVES, V. L. C. **Gliceroquímica: Novos Produtos e Processos a Partir da Glicerina de Produção de Biodiesel.** Quim. Nova, v. 32, n. 3, p. 639-648, 2009.

NAGENDRAPPA, G. **Organic Synthesis Using Clay and Clay-supported Catalysts.** Applied Clay Science, v. 53, p. 106–138, 2011.

NIEH, C. D. & SNYDER, H. E. **Solvent Extraction of Oil From Soybean Flour II-- Pilot Plant and Two-Solvent Extractions.** Journal of the American Oil Chemists' Society, v. 68, n. 4, p. 250-253, 1991.

OETTERER, M.; REGITANO-D'ARCE, M. A. B.; SPOTO, M. H. **Fundamento de Ciência e Tecnologia de Alimentos.** São Paulo – SP: Ed. Manole, 2006.

OLIVEIRA, M. L. **Bentonita.** DNPM/SEDE - Departamento Nacional de Produção Mineral, 2004.

OLIVEIRA, F. A. D. **Simulação do Núcleo Morto em uma Partícula Catalítica Porosa de Forma de Placa Plana Infinita e para Reações Zero e Um em um Regime Isotérmico e Transiente.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Faculdade de Engenharia Química de Lorena. Lorena - SP, 2006.

PEREIRA, F. A. R. **Síntese, Caracterização e Avaliação Catalítica do Aluminossilicato Mesoestruturado Al-MCM-41 na Transesterificação de Óleos Vegetais.** Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Federal da Paraíba. João Pessoa – PB, 2010.

PINTO, A. C.; GUARIEIRO, L. L. N.; REZENDE, M. J. C.; RIBEIRO, N. M.; TORRES, E. A.; LOPES, W. A.; PEREIRA, P. A. P.; DE ANDRADE, J. B. **Biodiesel: An Overview.** Journal of the Brazilian Chemical Society, v. 16, no 6B, p. 1313-1330, 2005.

POUSA, G. P. A. G.; SANTOS, A. L. F.; SUAREZ, P. A. Z. **History and Policy of Biodiesel in Brazil.** Energy Policy, v. 35, n. 11, p. 5393-5398, 2007.

PRESIDENCIA DE LA NACION ARGENTINA. **Nuevo récord en industrialización de soja.** Informativo de 08 de fevereiro de 2012. Disponível em: <<http://www.argentina.gob.ar/>>. Acesso em: 16/05/2012.

REGITANO-D'ARCE, M. A. B. **Ensaio de Extração de Óleo de Girassol (*Helianthus annuus L.*) com Álcool Etilico.** 1985. 132p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Escola Superior e Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo. Piracicaba - SP, 1985.

REGITANO-D'ARCE, M. A. B. **Extração e Refino de Óleos Vegetais.** In: OETTERER, M.; REGITANO-D'ARCE, M. A. B.; SPOTO, M. H. F. Fundamentos de Ciência e Tecnologia de Alimentos. São Paulo - SP. Manole, 2006. Cap. 7, p. 300-351.

REZENDE, M. J. C. **Uso de Argila Brasileira como Catalisador na Produção de Biodiesel**. Tese (Doutorado em Ciências) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Química. Rio de Janeiro - RJ, 2006.

ROCHA, A. M.; KOTHE, V.; CABRELON, M. D.; MORETTI, C.; MILINSK, M. C.; ALVES, H. J. **Tratamento de Argila Para Uso Como Catalisador Heterogêneo na Obtenção de Biodiesel**. 4º Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel. 7º Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas, Óleos, Gorduras e Biodiesel. Belo Horizonte - MG, 2010.

SAAD, F. A.; REGITANO-D'ARCE, M. A. B.; TOMAZIN JUNIOR, C.; VIEIRA, T. M. F. S.; MATTOS, E. R. **Produção de Biodiesel a Partir de Óleo Bruto de Soja Extraído com Etanol**. Revista em Agronegócios e Meio Ambiente, v. 1, n. 2, p. 211-217, 2008.

SANGALETTI, N.; ROMANELLI, T. L.; REGITANO-D'ARCE, M. A. B.; VIEIRA, T. M. F. S. **Material Flow In The Biodiesel Production Process From Ethanolic Miscellae**. 6th CIGR Section VI International Symposium "Towards a Sustainable Food Chain", Food Process, Bioprocessing and Food Quality Management. Nantes – France, 2011.

SANGALETTI, N. **Transesterificação Química e Enzimática de Miscela Etanólica de Óleo de Soja**. Tese (Doutorado em Ciências). Universidade de São Paulo, Centro de Energia Nuclear na Agricultura. Piracicaba - SP, 2012.

SANTOS, A. F. **Novas Perspectivas da Glicerina – Síntese de Novos Nitratos com Propriedades Farmacológicas e Melhoradores de Cetano**. Dissertação (Mestrado em Química) – UFPB, CCEN. João Pessoa - PB, 2009.

SANTOS, C.; VENCATO, A. Z.; KIST, B. B.; CARVALHO, C.; BELING, R. R. **Anuário Brasileiro da Soja 2011**. Editora Gazeta Santa Cruz, 2011.

SEMWAL, S.; ARORA, A. K.; BADONI, R. P.; TULI, D. K. **Biodiesel Production Using Heterogeneous Catalysts**. Bioresource Technology, v. 102, p. 2151–2161, 2011.

SERIO, M. D.; LEDA, M.; COZZOLINO, M.; MINUTILLO, G.; TESSER, R.; SANTACESARIA, E. **Transesterification of Soybean Oil to Biodiesel by Using Heterogeneous Basic Catalysts**. Ind. Eng. Chem. Res., v. 45, p. 3009-3014, 2006.

SHARMA, Y.C.; SINGH, B.; KORSTAD, J. **Latest Developments on Application of Heterogenous Basic Catalysts for an Efficient and Ecofriendly Synthesis of Biodiesel: A Review**. Fuel, v. 90, p.1309–1324, 2011.

SILVA, A. R. V. & FERREIRA, H. C. **Argilas Bentoníticas: Conceitos, Estruturas, Propriedades, Usos Industriais, Reservas, Produção e Produtores/Fornecedores Nacionais e Internacionais**. Revista Eletrônica de Materiais e Processos, v. 3.2, p. 26-35, 2008.

SILVA, C. L. M. **Obtenção de Ésteres Etílicos a Partir da Transesterificação do Óleo de Andiroba com Etanol**. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Estadual de Campinas. Campinas – SP, 2005.

SILVA, L. D. F.; RAMOS, B. M. O.; RIBEIRO, E. L. A.; MIZUBUTI, I. Y.; ROCHA, M. A.; MORAES, F. L. Z. **Degradabilidade Ruminal *in situ* da Matéria Seca e Proteína Bruta de Duas Variedades de Grão de Soja com Diferentes Teores de Inibidor de Tripsina, em Bovinos**. Revista Brasileira de Zootecnia, v. 31, n. 3, p. 1251-1257, 2002.

SMITH, A. S. **Evaluation of Extraction Rate Measurements**. Journal of the American Oil Chemists' Society, p. 421-425, 1952.

SOETAREDJO, F. E.; AYUCITRA, A.; ISMADJI, S.; MAUKAR, A. L. **KOH/bentonite Catalysts for Transesterification of Palm Oil to Biodiesel**. Applied Clay Science, v. 53, p. 341–346, 2011.

TANTIRUNGROTECHAI, J.; THANANUPAPPAISAL, P.; YOOSUK, B.; VIRIYA-EMPIKUL, N.; FAUNGNAWAKIJ, K. **One-pot Synthesis of Calcium-incorporated MCM-41 as a Solid Base Catalyst for Transesterification of Palm Olein**. Catalysis Communications, v. 16, p. 25–29, 2011.

TOMAZIN JUNIOR, C. **Extração de Óleo de Soja com Etanol e Transesterificação Etílica na Miscela**. Dissertação (Mestrado em Ciências). Universidade de São Paulo, Centro de Energia Nuclear na Agricultura. Piracicaba – SP, 2008.

UBRABIO – União Brasileira do Biodiesel. **O Biodiesel e sua Contribuição ao Desenvolvimento Brasileiro**. Fundação Getúlio Vargas – FGV Projetos, 2010.

VAN GERPEN, J. **Biodiesel Processing and Production**. Fuel Processing Technology, v. 86, p. 1097– 1107, 2005.

VICENTE, G.; MARTÍNEZ, M.; ARACIL, J. **Integrated Biodiesel Production: A Comparison of Different Homogeneous Catalysis Systems**. Bioresour. Technol., v. 92, p. 297-305, 2004.

VILLEGAS, R. A. S.; ESPÍRITO SANTO JR., J. L.; MATTOS, M. C. S.; AGUIAR, M. R. M. P.; GUARINO, A. W. S. **Characterization of Natural Brazilian Clays and their Utilization as Catalysts in the Coiodination of Alkenes with Water and Alcohols**. Braz. Chem. Soc., v. 16, n. 3B, p. 565-570, 2005.

VYAS, A. P.; VERMAN, J. L.; SUBRAHMANYAM, N. **A Review on FAME Production Processes**. Fuel, v. 89, p. 1–9, 2010.

WAN, P. J.; PAKARINEN, D. R.; HRON, R. J. S. R.; RICHARD, O. L.; CONKERTON, E. J. **Alternative Hydrocarbon Solvents for Cottonseed Extraction**. J. Am. Oil Chem. Soc., v. 72, p. 653-659, 1995.

XAVIER, M. R. **The Brazilian Sugarcane Ethanol Experience.** Issue analysis, n. 3, Washington – DC, 2007.