

UFRRJ
INSTITUTO DE TECNOLOGIA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
QUÍMICA

DISSERTAÇÃO

Avaliação do Uso de Catalisador Zeolítico Ácido na
Produção de Biodiesel

Rômulo Vieira Blanc

2009



UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

AVALIAÇÃO DO USO DE CATALISADOR ZEOLÍTICO ÁCIDO NA
PRODUÇÃO DE BIODIESEL

RÔMULO VIEIRA BLANC

Sob a Orientação do Professor
Dr Hélio Fernandes Machado Jr.

e Co-orientação do Professor
Dr^a Marisa Fernandes Mendes

Dissertação submetida como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestre em Ciência**, no Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, Área de concentração em Tecnologia Química

Seropédica, RJ
Novembro de 2009

**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE TECNOLOGIA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

RÔMULO VIEIRA BLANC

Dissertação/Tese submetida como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestre em Engenharia Química**, no Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, área de Concentração em Tecnologia Química

DISSERTAÇÃO APROVADA EM __/__/2009

Prof. Hélio Fernandes Machado Jr. (Dr / Departamento de Engenharia Química/IT/UFRRJ)
(Orientadora e Presidente)

Prof^a. Marisa Fernandes Mendes (Dr^a / Departamento de Engenharia Química/IT/UFRRJ)

Prof. Armando Ubirajara Oliveira Sabaa Srur (Dr. / Centro de Ciência da Saúde – Instituto de Nutrição/UFRRJ)

*Dedico este trabalho a
todos aqueles que
trilharam e dividiram este*

*longo e fantástico caminho
da vida comigo.*

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais Sergio e Cláudia, pela dedicação, apoio e amor dedicados a mim, incondicionalmente.

À minha linda Helene, pela paciência, incentivo, amor, carinho e tudo mais, e também, por me fazer dormir sossegado.

Ao grande amigo Agustinho, por trilhar essa caminhada junto comigo, dividindo as conquistas e os problemas.

Aos professores Hélio Jr. e Marisa Mendes pela orientação, incentivo, dedicação e empenho, sem medir esforços para o sucesso e realização dessa dissertação.

Aos membros da banca examinadora, Professor Armando Ubirajara Oliveira Sabaa Srur, Professor Alexandre de Castro Leiras, pela leitura, sugestões e correções.

Aos amigos e irmãos do alojamento M2-234, por me aturar nos dias de fúria e pelo companheirismo.

À todos os amigos e companheiros do curso de graduação em Engenharia Química. Oohhhhhh meus nobres engenheiros....

Aos amigos da turma 2007/I do Programa de Pós-Graduação de Engenharia Química, Cristiane, Adriana, Fred, Eduardo, Cristiano, Agustinho e de todas as outras turmas, pelo carinho, atenção e por tomar conta de mim como uma família.

À todos os técnicos e funcionários do Departamento de Engenharia Química pela amizade e apoio, e por se empenharem e realizar seus trabalhos com competência e eficiência, sem o qual não haveria a possibilidade de realização deste trabalho.

À todo o corpo docente do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, pela formação profissional e pessoal, dedicação e empenho. E pelo empréstimo de equipamentos e reagentes durante a realização do experimento.

Ao professor Edvar do Instituto de Floresta, pelo apoio e empréstimo do seu viscosímetro.

À Fábrica Carioca de Catalisadores, pela doação dos catalisadores utilizados neste trabalho.

À Capes pelo suporte financeiro concedido.

RESUMO

BLANC, Rômulo Vieira. *Avaliação do Uso de Catalisador Zeolítico Ácido na Produção de Biodiesel*. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química, Tecnologia Química). Instituto de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2009.

O uso de catalisadores ácidos na produção de biodiesel é uma alternativa aos catalisadores convencionais. Mesmo sendo mais lentos, conseguem transesterificar os triglicerídeos e esterificar os ácidos graxos livres, além de sofrerem pouca influência da água, que possa estar presente na matéria-prima. Esta dissertação teve como objetivo avaliar o uso de catalisador zeolítico, com características ácidas, como catalisador heterogêneo na transesterificação de óleo de soja com etanol anidro, com intuito de produzir ésteres etílicos (biodiesel). Foram realizados testes para verificação da influência de diferentes parâmetros de processo, como as proporções de catalisador (0,25, 0,5, 1, 2 4 6 8%p/p em relação à quantidade de óleo de soja utilizado) e variações de temperaturas (60, 80, 100 e 110°C). Utilizou-se como método de avaliação do rendimento da reação a viscosidade do produto final, purificado, e o teor de ésteres presente nas amostras, realizou-se também um teste de redução de acidez, utilizando para tal o ácido oleico. Verificou-se, com todos os testes realizados, que o catalisador zeolítico não se mostrou efetivo na reação de etanólise do óleo de soja, sendo observado que para todos os parâmetros estudados, não houve conversão satisfatória, de acordo com as normas vigentes de padrão de qualidade do biodiesel produzido. Observou-se, também, que para a reação de esterificação de ácido graxo o catalisador não obteve bons resultados, reduzindo a acidez em somente 25%.

Palavras-chave: Transesterificação, etanólise, catálise heterogênea.

ABSTRACT

BLANC, Rômulo Vieira. *Avaliação do Uso de Catalisador Zeolítico Ácido na Produção de Biodiesel*. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química, Tecnologia Química). Instituto de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2009.

The use of acid catalysts for biodiesel is an alternative to conventional catalysts. Despite being slower, can transesterified triglycerides and produce esterification of free fatty acids and suffer little influence of water, which may be present in the raw material. This work aimed to evaluate the use of zeolite catalyst with acid characteristics, such as heterogeneous catalyst in the transesterification of soybean oil with anhydrous ethanol, in order to produce ethyl esters (biodiesel). Tests were conducted to assess the influence of different process parameters such as the proportions of catalyst (0.25, 0.5, 1, 2 4 6 8% p / p for the quantity of soybean oil used) and variations temperatures (60, 80, 100 and 110 °C). Was used as a method of evaluating the efficiency of the reaction the viscosity of the final product, purified, and the ester content in the samples, there was also a test to reduce acidity, using the oleic acid. It was found, with all tests, the zeolite catalyst has not proved effective in the reaction of alcoholysis of soybean oil, which was observed for all parameters studied, there was not converting well, according to the norms of standard quality of biodiesel produced. There was also that for the reaction of esterification of fatty acid the catalyst did not achieve good results, reducing the acidity in only 25%.

Keywords: Transesterification, Ethanolysis, Heterogeneous catalysis

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 – Comparação das Características Físico-Químicas do Biodiesel e do Diesel.....	6
Tabela 2 - Composição do Óleo de Soja	8
Tabela 3 – Propriedades Físico-Químicas do Óleo de Soja	8
Tabela 4 – Características Físico-Químicas dos Catalisadores Zeolíticos	35
Tabela 5 – Composição em Ácidos Graxos do Óleo Vegetal	36
Tabela 6 – Características Físico-Químicas do Óleo Vegetal	36
Tabela 7 – Variação da Viscosidade do Biodiesel com a Temperatura e Quantidade de Catalisador.	38
Tabela 8 – Variação do Índice de Ésteres com a Temperatura e Quantidade de Catalisador.	39
Tabela 9 – Variação da Viscosidade com a Quantidade de Catalisador	40

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 1 – Molécula de Triglicerídeo.....	8
FIGURA 2 – Transesterificação de Triglicerídeo com Etanol	10
FIGURA 3 – Esterificação de Ácido Graxo Livre com Etanol.	10
FIGURA 4 – Diagrama de Produção de Biodiesel por Catálise Homogênea Básica	11
FIGURA 5 - Tetraedros de Silício (Eletricamente Neutros) e Alumínio (Eletricamente Carregados).....	18
FIGURA 6 - Arranjo Estrutural dos Tetraedros	18
FIGURA 7 - Estrutura da Zeólita Y.	21
FIGURA 8 - Formação de Sítios Ácidos de Brønsted por Decomposição Térmica da Forma Amoniacal.	22
FIGURA 9 – Aparato Experimental.	32
FIGURA 10 – Etapa de Lavagem e Decantação	33
FIGURA 11 – Etapa de Centrifugação	33
FIGURA 12 – Etapa de Evaporação.....	34
FIGURA 13 – Variação da Viscosidade com a Temperatura e Quantidade de Catalisador	38
FIGURA 14 – Variação do Índice de Ésteres com a Temperatura e Quantidade de Catalisador	39

1 - INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1 Histórico da Utilização de Óleos e Gorduras como Fonte de Energia	3
2.2 Biodiesel.....	5
2.3 Matéria-Prima	7
2.3.1 Fontes de Ácidos Graxos.....	7
2.3.1.1 Óleo de Soja	8
2.3.2 Alcoóis	9
2.4 Transesterificação	9
2.4.1 Catálise Básica	11
2.4.2 Catálise Ácida	13
2.5 Zeólitas	18
2.5.1 Efeitos do Cátion na Estrutura das Zeólitas	20
2.5.2 As Faujasitas	21
2.5.3 Catalisadores Zeolíticos na Produção de Biodiesel.....	22
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	25
3.1 Materiais.....	25
3.2 Metodologia Experimental	25
3.2.1 Caracterização da Zeólita.....	25
3.2.1.1 fluorescência de Raios-X (FRX).....	25
3.2.1.2 Espectrofotometria de Absorção Atômica (AA)	26
3.2.1.3 Difração de Raios X (DR-X).....	26
3.2.2 Caracterização do Óleo de Soja	27
3.2.2.1 Cromatografia Gasosa.....	27
3.2.2.2 Índice de Acidez.....	28
3.2.2.3 Índice de Iodo.....	28
3.2.2.4 Índice de Refração.....	29
3.2.2.5 Índice de Peróxidos	29
3.2.2.6 Viscosidade	ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.
3.2.2.7 Índice de Ésteres.....	30
3.2.3 Atividade Catalítica do Catalisador Zeolítico na Produção de Biodiesel.....	31
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	35
4.1 Catalisador Zeolítico	35
4.2 Óleo de Soja	36
4.3 Atividade Catalítica do Catalisador Zeolítico Empregado.....	37
5. CONCLUSÃO.....	40
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	41

1 - INTRODUÇÃO

A recente preocupação mundial com relação ao uso sustentável das reservas naturais, a preservação do meio-ambiente, principalmente a diminuição da emissão de dióxido de carbono na atmosfera, e a diminuição das reservas existentes de petróleo são fatores determinantes na busca por meios e fontes alternativas de energia e, conseqüentemente, de combustíveis menos agressivos à natureza.

Um dos primeiros relatos do uso de combustíveis alternativos ao petrodiesel é do início do século XX, quando Rudolf Diesel utilizou óleo vegetal em motores à diesel, observando que não ocorreu nenhuma alteração no seu funcionamento. A evolução dos motores, com o passar dos anos, impossibilitaram o uso direto dos óleos vegetais, devido, principalmente, à sua elevada viscosidade.

O biodiesel, combustível de fonte renovável, como óleos vegetais e gordura animal, é uma das opções que ganhou destaque a partir do início deste século, por ser biodegradável, atóxico, ausente de compostos sulfonados e por fechar a cadeia de carbono em seu ciclo de utilização. É composto de ésteres alquílicos, obtidos pela transesterificação de triglicerídeos com alcoóis primários, principalmente, metanol e etanol, e possui características similares ao diesel proveniente do petróleo, como a viscosidade e o poder calorífico, podendo ser utilizados em motores à compressão sem que haja necessidade de alterações mecânicas destes.

A partir de 2005, seu uso se tornou obrigatório no Brasil como mistura no diesel do petróleo em percentual de 2%. Inicialmente, o aumento é gradativo podendo chegar até 100%, sendo utilizada, atualmente, a mistura em 5%, fazendo com que a demanda deste combustível seja de 1,26 bilhões de litros por ano.

Um dos maiores problemas da substituição do diesel é o custo elevado do processo de produção convencional do biodiesel, que utiliza catalisadores alcalinos extremamente sensíveis à qualidade da matéria-prima empregada, que devem possuir alto grau de pureza, contendo um mínimo de presença de água e de ácidos graxos livres, para não ocorrer reações paralelas à transesterificação, como a saponificação.

O uso de catalisadores ácidos na produção de biodiesel é uma alternativa aos catalisadores convencionais. Mesmo sendo mais lentos, conseguem transesterificar os triglicerídeos e esterificar os ácidos graxos livres, além de sofrerem pouca influência da água, que possa estar presente na matéria-prima.

Este trabalho tem como objetivo principal avaliar o uso de catalisador zeolítico comercial, heterogêneo ácido, na produção de biodiesel a partir da transesterificação de óleo de soja, utilizando como reagente o etanol.

Com isso, essa dissertação é dividida em 6 capítulos. O capítulo II descreve a revisão bibliográfica, sendo abordados um breve histórico da utilização de fontes alternativas de energia, os principais processos de produção de biodiesel e os tipos de catalisadores utilizados. O capítulo III compreende os materiais, os métodos de análise da matéria-prima e do produto e o processo de produção do biocombustível, empregado. No capítulo IV são apresentados e discutidos os resultados obtidos neste estudo. No capítulo V conclui-se os resultados mostrados no capítulo anterior. E finalmente no capítulo VI são apresentadas sugeridas etapas posteriores a esse estudo, com o intuito de aprimorar o trabalho realizado.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Na revisão bibliográfica são descritos os principais conceitos sobre a produção de biodiesel, os métodos de produção, suas características, um breve histórico e os tipos de catalisadores empregados. Para tal, será apresentada uma revisão dos trabalhos científicos que estudam alguns dos principais meios e matérias-primas relacionados ao tema em questão.

2.1 Histórico da Utilização de Óleos e Gorduras como Fonte de Energia

O primeiro relato da utilização de óleos vegetais como combustível em motores à combustão interna é do final do século XIX, quando Rudolf Diesel abasteceu um motor com óleo de amendoim e petróleo cru (NOUREDDINI *et al.*, 1996), e nenhuma alteração no funcionamento foi observada. Entretanto, devido ao baixo custo e maior viabilidade do uso de derivados de petróleo, este se tornou a principal fonte de energia e de combustíveis (SUAREZ *et al.*, 2007a).

Na década de 40, o Brasil tem seu primeiro registro do uso de óleos vegetais como fonte de energia. Durante a Segunda Guerra Mundial, a exportação de óleo de algodão, o mais produzido na época, foi proibida, com o objetivo de queda de seu preço, para viabilizar economicamente seu uso como combustível em trens (Suarez *et al.*, 2007a).

Porém, o uso de óleo de vegetais diretamente em motores se torna inviável, devido a sua elevada viscosidade e baixa volatilidade. Certos tipos de óleos vegetais chegam a apresentar valores de viscosidade 11 a 17 vezes maior que a do diesel. Dentre os vários problemas ocasionados por essa característica inerente aos óleos vegetais, uma das mais significativas é a formação de depósitos nos injetores de combustível dos motores convencionais, provocando seu entupimento (KNOTHE & STEIDLEY, 2005; NOUREDDINI *et al.*, 1996).

Um dos meios de tornar seu uso como combustível viável se dá pela reação dos triglicerídeos, presentes nos óleos, com alcoóis de cadeia curta, produzindo ésteres alquílicos, reduzindo sua viscosidade a valores comparáveis ao diesel de petróleo. Essa reação é denominada transesterificação (BASHA *et al.*, 2009).

As instabilidades na oferta de petróleo, ao longo do século XX, as crises das décadas de 70 e 80 e a atual preocupação com a poluição do meio-ambiente pelos gases de exaustão dos combustíveis provenientes do petróleo, têm alavancado as pesquisas sobre produtos que poderiam substituir parcial ou totalmente seu uso (PARENTE, 2003; ZANIN *et al.*, 2000).

O primeiro pedido de patente mundial sobre a transesterificação de óleos vegetais para a produção de biodiesel foi feito em 1937 na Bélgica por G. Chavanne, que também relata o uso de biodiesel, proveniente da transesterificação de óleo de dendê com etanol, em caminhões em 1944 (SUAREZ *et al.*, 2007a; KNOTHE *et al.*, 2006).

No Brasil, a evolução das pesquisas sobre combustíveis de fontes renováveis não foi diferente. Em 1980, foram criados programas de implementação e regulação do uso de biocombustíveis, como passaram a ser denominados os combustíveis de fontes renováveis.

Primeiramente, o PROÁLCOOL, implementando o uso de etanol hidratado como combustível puro e do anidro na mistura com a gasolina em 5%. Este valor vem sendo elevado, com o passar do tempo, até a porcentagem atual, variando de 20 a 25% de acordo com a região do país.

Em seguida, o PRO-ÓLEO, que se propôs o uso de produtos da transesterificação de diversos óleos ou gorduras misturados ao petrodiesel. Era esperada sua mistura em até 30% com o derivado de petróleo ou até mesmo a substituição completa. Nesta época foi homologada a primeira patente nacional sobre a produção de biodiesel, em 1980 (PI-8007957). Com a queda do preço do barril de petróleo, este último programa foi abandonado em 1986 (SUAREZ *et al.*, 2007b; PARENTE, 2003).

No início do século XXI, o Brasil retoma as discussões sobre o uso de biodiesel, como passou a ser conhecido o produto da transesterificação de óleos e gorduras, na substituição parcial do petrodiesel, criando uma comissão interministerial, através de um decreto em 02 de julho de 2003, composta por 13 ministérios, e o principal resultado da formação desse grupo foi a lei 11.097 em 13 de janeiro de 2005, implementando o uso do biodiesel misturado ao diesel com aumento gradativo de sua porcentagem, iniciando em 2% e podendo chegar até a sua utilização em 100% (GARCEZ *et al.*, 2009; www.biodiesel.gov.br, 2009).

A mistura de 4% de biodiesel se tornou obrigatória no dia 1º de julho de 2009, através da Resolução N°2 do Comitê Nacional de Política Energética (CNPE), do

Ministério de Minas e Energia, aumentando a demanda em 420 milhões de litros, e o consumo no país para 1,26 bilhões de litros por ano (www.agricultura.gov.br, 2009). Com isso faz-se necessários o incentivo e o aumento dos estudos com o intuito de aperfeiçoar as tecnologias utilizadas, além da busca por meios alternativos aos processos de produção já conhecidos, viabilizando cada vez mais o uso de combustíveis de fontes renováveis.

2.2 Biodiesel

A Agência Nacional do Petróleo (ANP) define o biodiesel como um combustível renovável e biodegradável, derivado de óleos vegetais ou de gorduras animais, para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão, que possa substituir parcial ou totalmente o óleo diesel de origem fóssil. É um combustível composto de alquil-ésteres de ácidos graxos de cadeia longa, derivados de óleos vegetais ou de gorduras animais, conforme a especificação contida no Regulamento Técnico N°1/2008 da ANP, parte integrante da Resolução N°7 da ANP, de 2008.

Algumas características físico-químicas do biodiesel apresentam valores relativamente similares ao diesel derivado de petróleo, e outras dizem respeito somente ao biodiesel, que são dependentes da sua matéria-prima e de sua origem diferente. As principais, segundo KNOTHE *et al.* (2006), são:

- **Viscosidade Cinemática** – é a resistência do fluido ao escoamento em uma determinada área por um determinado tempo;
- **Ponto de Fulgor** – é dado pela temperatura, na qual o combustível estaria bastante vaporizado, a ponto deste vapor formado inflamar a mistura;
- **Corrosividade** – é atribuída à quantidade de água presente no combustível, por ser o principal causador deste efeito no aço, principal composto metálico dos motores. Compostos de enxofre, presentes no diesel, são corrosivos também, e componentes de cobre são particularmente suscetíveis a esse tipo de corrosão;
- **Ponto de entupimento de filtro à frio** - é a temperatura na qual o combustível sofre uma solidificação parcial ou cristalização de alguns de seus componentes, entupindo o filtro de combustível impedindo sua passagem;
- **Número de Cetano** – é um indicativo adimensional da qualidade de ignição do combustível. É determinado pelo tempo de retardamento de ignição, ou seja, o tempo

que demora entre a injeção do combustível nos cilindros do motor e a ocorrência da ignição. Quanto menor o intervalo de tempo, maior o número de cetanas;

- **Índice de Iodo** – Está diretamente ligado ao teor de insaturação total presente no biodiesel; indica a propensão à oxidação, ou polimerização e formação de depósitos no motor. Elevados índices caracterizam má qualidade do combustível.

Suas características físico-químicas, regulamentadas pela ANP, são comparáveis às do diesel de petróleo, conforme apresenta a Tabela 1.

Tabela 1 – Comparação das características Físico-Químicas do Biodiesel e do Diesel

Características	Unidade	Limites	
		Biodiesel	Diesel
Massa específica a 20° C	kg/m ³	850-900	820-880
Viscosidade Cinemática a 40°C	mm ² /s	3,0-6,0	1,6-6,0
Teor de Água, máx.	mg/kg	500	–
Contaminação Total, máx.	mg/kg	24	500
Ponto de fulgor, mín.	°C	100	–
Teor de éster, mín	% massa	96,5	–
Resíduo de carbono	% massa	0,05	–
Cinzas sulfatadas, máx.	% massa	0,02	0,02
Enxofre total, máx.	mg/kg	50	500
Sódio + Potássio, máx.	mg/kg	5	–
Cálcio + Magnésio, máx.	mg/kg	5	–
Fósforo, máx.	mg/kg	10	–
Corrosividade ao cobre, 3h a 50 °C, máx.	-	1	2
Número de Cetano	-	Anotar	40
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx.	°C	19	–
Índice de acidez, máx.	mg KOH/g	0,5	–
Glicerol livre, máx.	% massa	0,02	–
Glicerol total, máx.	% massa	0,25	–
Mono, di, triacilglicerol	% massa	Anotar	–
Metanol ou Etanol, máx.	% massa	0,2	–
Índice de Iodo	g/100g	Anotar	–
Estabilidade à oxidação a 110°C, mín.	h	6	–

Fonte: Regulamento Técnico N°1/2008 – ANP (2008).

O uso de biodiesel em comparação ao diesel apresenta inúmeras vantagens, por este ser um combustível biodegradável, renovável, reduz a emissão de particulados, monóxido de carbono, enxofre, hidrocarbonetos (FUKUDA *et al.*, 2001), compostos aromáticos, é atóxico e não há incremento da concentração de dióxido de carbono na

atmosfera, por advir de materiais agrícolas produzidos pela fixação fotossintética de carbono (SHU *et al.*, 2007). Por estes fatores, é caracterizado, em geral, como um combustível ambientalmente correto.

2.3 Matéria-Prima

2.3.1 Fontes de ácidos graxos

Diversas fontes de triglicerídeos vêm sendo estudadas para a produção de biodiesel através da transesterificação, como: óleo de soja, girassol, canola, colza, mamona, polpa de coco, babaçu, palma, amendoim, pinhão-manso, karanja, andiroba, pequi, milho, algodão, gordura animal e resíduos de óleo de fritura (HANNA & MA, 1999; SUAREZ *et al.*, 2003; KNOTHE *et al.*, 2006; RATNASAMY *et al.*, 2006).

Vários fatores, como a disponibilidade, o custo, as propriedades de armazenamento e o desempenho como combustível, determinarão qual o potencial de uma determinada matéria-prima em particular para ser adotada na produção comercial de biodiesel (KNOTHE *et al.*, 2006).

No estudo da produção de biodiesel com diversos tipos de óleos vegetais, realizado por SUAREZ *et al.* (2004), observa-se que a reação é extremamente influenciada pela natureza do óleo empregado e, conseqüentemente, pelos ácidos graxos que o compõem. É visto que, maiores concentrações de ácidos graxos insaturados e/ou de cadeias alquílicas de menor comprimento favorecem a conversão, do óleo vegetal, em ésteres alquílicos.

De acordo com KNOTHE e colaboradores (2006), a concentração de ácidos graxos poliinsaturados, na composição do óleo vegetal, interfere nas propriedades de fluxo a frio do biodiesel produzido. Um aumento na concentração, destes tipos de ácidos graxos, diminui as temperaturas do ponto de entupimento de filtro a frio e do ponto de névoa, temperatura na qual se inicia o processo de congelamento do biodiesel. Um dos problemas da elevada concentração deste tipo de ácidos graxos é a de que estes são altamente suscetíveis à oxidação, devido à presença da dupla ligação (C=C), limitando, com isso, a concentração máxima dos ácidos graxos poliinsaturados, presentes no óleo vegetal de origem.

O óleo vegetal mais produzido no Brasil, com produção de 6,2 milhões de toneladas no período de 2008/2009 (www.abiove.com.br 2009) somando quase 90% da

produção total de óleos vegetais do Brasil (www.tecbio.com.br, 2009), o óleo de soja se tornou a matéria-prima principal na produção de biodiesel no país, atualmente.

2.3.1.1 Óleo de soja

Os óleos vegetais são basicamente triglicerídeos, formados por combinações de um ou mais ácidos graxos que podem estar sob a forma saturada e/ou insaturada, compostos por uma variação de 12 até 24 átomos de carbono (GOODWIN JR. *et al.*, 2005). A Figura 1 mostra esquematicamente uma molécula de um óleo vegetal, onde R₁, R₂ e R₃ são grupamentos de hidrocarbonetos alifáticos de cadeia longa.

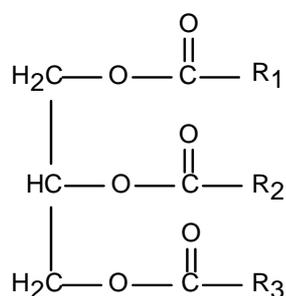


Figura 1 – Molécula de triglicerídeo

As Tabelas 2 e 3 mostram a composição de ácidos graxos e as propriedades físico-químicas, respectivamente, que o óleo de soja, em geral, deve apresentar de acordo com os parâmetros da ANVISA (Agência Nacional de Vigilância Sanitária), publicados na Resolução nº 482, de 23 de setembro de 1999.

Tabela 2 - Composição do Óleo de Soja

Ácidos Graxos (nomenclatura usual)	Estrutura	Valores de Referência (%v/v)
-	C<14	<0,1
Ácido Mirístico	C14:0	<0,5
Ácido Palmítico	C16:0	7,0 - 14,0
Ácido Palmitoleico	C16:1	<0,5
Ácido Estearico	C18:0	1,4 - 5,5
Ácido Oleico (Ômega 9)	C18:1	19,0 - 30,0
Ácido Linoleico (Ômega 6)	C18:2	44,0 - 62,0
Ácido Linolênico (Ômega 3)	C18:3	4,0 - 11,0
Ácido Araquídico	C20:0	<1,0
Ácido Eicosenoico	C20:1	<1,0
Ácido Behênico	C22:0	<0,5

Fonte: ANVISA- Resolução nº482, 1999

Tabela 3 – Propriedades Físico-Químicas do Óleo de Soja
()

Índices	Unidades	Valores de Referência
Peso Específico (25°C)	g/cm ³	0,92 - 0,92
Índice de Refração (25°C)	-	1,47 - 1,48
Índice de Iodo	g I ₂ /100g óleo	120 - 140
Índice de Saponificação	mg KOH/g óleo	180 - 200
Matéria Insaponificável	%	<1,0
Acidez, óleo refinado	g ácido oleico/100g óleo	<0,3
Acidez, óleo bruto	g ácido oleico/100g óleo	<2,0
Índice de Peróxido	meq/kg óleo	<10,0

Fonte: ANVISA- Resolução n°482, 1999

O óleo de soja residual de frituras representa, também, um grande potencial de oferta. Um levantamento primário da oferta de óleos residuais de frituras, suscetíveis de serem coletados, revela um potencial de oferta no país superior a 30 mil toneladas por ano (www.biodieselbr.com, 2009).

2.3.2 Alcoóis

Uma grande variedade de alcoóis pode ser utilizada na produção de biodiesel, sendo que o metanol e o etanol dificilmente deixarão de ser os de maior viabilidade na produção de ésteres alquílicos. O etanol, mesmo apresentando taxa de conversão menor que o metanol, tende a ser o principal reagente na produção nacional de biodiesel, pela elevada oferta deste no país, além ser produzido a partir de fontes renováveis (cana-de-açúcar), diferentemente do metanol, produto derivado do petróleo.

Em estudos com diferentes alcoóis, foi observado que a conversão em ésteres decresce com o aumento do tamanho da cadeia linear que forma o álcool, o que corrobora a afirmação anterior, e que alcoóis de cadeia ramificada são mais lentos, sugerindo diminuição da atividade catalítica por impedimento estérico, na produção de biodiesel (SUAREZ *et al.*, 2003, RATNASAMY *et al.*, 2006).

2.4 Transesterificação

Com o passar do tempo, tanto o motor quanto o combustível foram evoluindo na busca de maior eficiência e menor custo, a tal ponto que, atualmente, não é mais

possível utilizar, diretamente, petróleo cru ou óleos vegetais *in natura*, como combustível (SUAREZ *et al.*, 2007a).

Motores a diesel modernos usam sistemas de injeção de combustível que são sensíveis às mudanças de viscosidade. Altas viscosidades, observadas em óleos vegetais, acarretam pobre atomização do combustível, combustão incompleta, formação de incrustação nos bicos injetores e acúmulo de combustível no óleo lubrificante (SCHWAB *et al.*, 1987).

Ao longo desses últimos 100 anos, quatro propostas de utilização de óleos e gorduras foram estudadas: diluição direta no próprio combustível; microemulsão, formando colóides com alcoóis de cadeia curta, diminuindo sua viscosidade; pirólise, clivando as cadeias dos triglicerídeos, para formar compostos similares ao diesel ou de cadeias menores como a gasolina e o querosene (HANNA & MA, 1999); e a transesterificação e esterificação, onde ocorre a formação de ésteres alquílicos pela reação dos triglicerídeos e dos ácidos graxos livres (AGL), respectivamente, com um álcool de cadeia curta (FURUTA *et al.*, 2004), como mostrado nas Figuras 2 e 3.

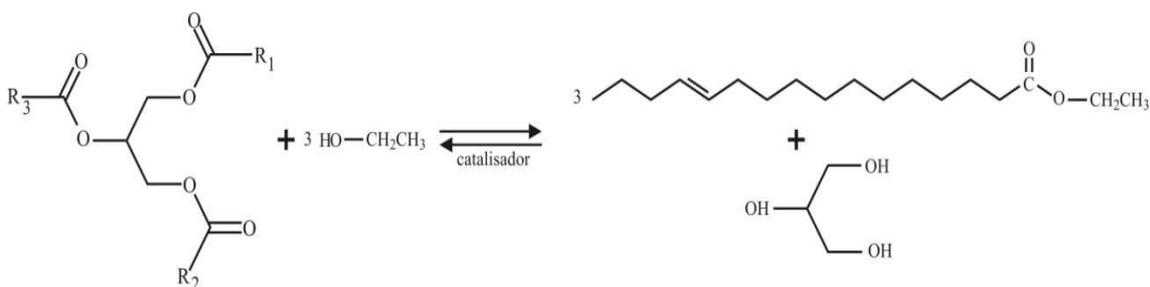


Figura 2 – Transesterificação de Triglicerídeo com Etanol.

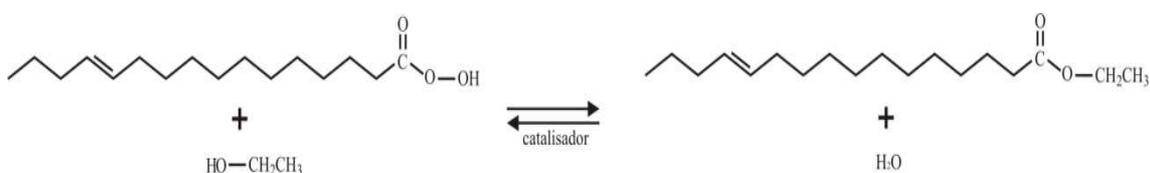


Figura 3 – Esterificação de Ácido Graxo Livre com Etanol.

A transesterificação é o método de produção de biodiesel mais comum atualmente. Um catalisador é, geralmente, utilizado para melhorar a taxa de reação e a conversão. Por ser uma reação reversível, excesso de álcool é adicionado, a fim de favorecer a reação para o lado dos produtos.

Um variado número de catalisadores de diferentes tipos vem sendo estudado, sendo os principais: básicos (ARACIL *et al.*, 2007; ANWAR *et al.*, 2007; GOODWIN

Jr. *et al.*, 2005), ácidos (OKTAR *et al.*, 2008; BHATTI *et al.*, 2008; SANTACESARIA *et al.*, 2006a; MARCHETTI & ERRAZU, 2005), lipases (AKIN *et al.*, 2007; FUKUDA *et al.*, 2001; HANNA & MA, 1999) e enzimas (FUKUDA *et al.*, 2001; MUTHUKUMAR, 2007). Os catalisadores podem ser classificados em dois grupos; homogêneos, que se apresentam no mesmo estado físico dos reagentes, líquidos, e heterogêneos, sólidos.

Serão abordados somente os catalisadores básicos, para efeito de comparação, por serem os mais comumente usados, e os catalisadores ácidos, objeto de estudo e discussão desta dissertação.

2.4.1 Catálise básica

Catalisadores básicos são largamente utilizados no processo de produção de biodiesel devido à sua elevada atividade catalítica comparada a dos catalisadores ácidos (HANNA & MA, 1999). Um esquema global de produção de biodiesel com catalisadores básicos homogêneos é mostrado na Figura 4.

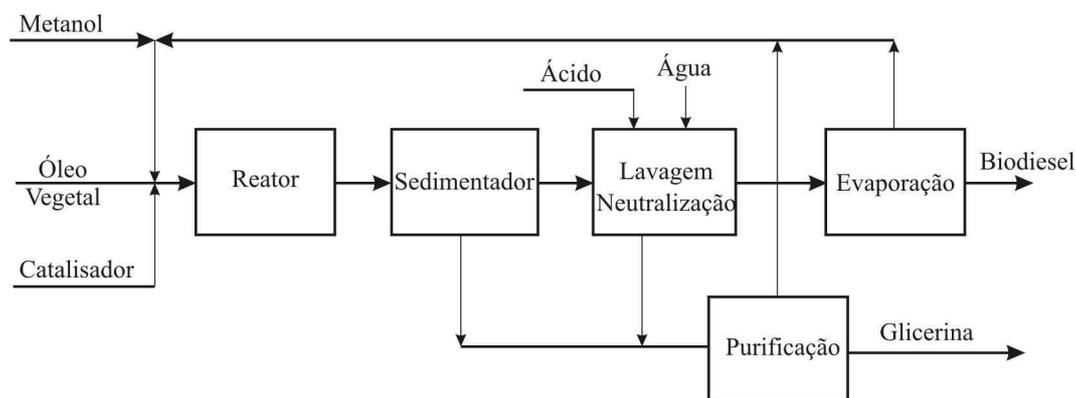


Figura 4 – Diagrama de produção de biodiesel por catálise homogênea básica (modificado de BOURNAY *et al.*, 2005)

Geralmente, o óleo vegetal juntamente com o álcool é adicionado ao reator até que atinjam a temperatura desejada. Logo após, o catalisador é inserido, para que ocorra o início da reação. O próximo passo é a separação dos produtos por decantação, já que o glicerol, mais denso, e o biodiesel formado são insolúveis. O catalisador, em maior proporção, é retirado juntamente com o biodiesel e a etapa seguinte é a lavagem aquosa do biodiesel para retirada do catalisador e a sua neutralização. O biodiesel é destilado e grande parte do álcool é recuperado, sendo reutilizado no sistema.

ANWAR e colaboradores, em 2007, estudaram a transesterificação do óleo de colza com alguns tipos de catalisadores homogêneos básicos, NaOH, KOH e seus metóxidos. O comportamento das variáveis do sistema, quantidade de catalisador, razão metanol:óleo, temperatura, tempo de reação e velocidade de agitação, foram observados. A conversão de 96% foi obtida utilizando 1% de KOH como catalisador, 65°C, metanol:óleo de 6:1, agitação de 600rpm, em 2 horas de reação. Neste trabalho pode-se observar que a conversão não é diretamente proporcional a algumas variáveis do sistema, como a quantidade de catalisador e a razão álcool:óleo, onde existe um ponto ótimo de uso para estes parâmetros.

A remoção de base solúvel após a reação se torna um grande problema, porque a lavagem aquosa resulta na formação de uma emulsão estável e a própria saponificação, dificultando a separação e a purificação dos ésteres (WILSON *et al.*, 2007).

O uso de um catalisador básico heterogêneo, ou seja, sólido, imbui diversas vantagens ao processo, incluindo a eliminação da etapa de lavagem aquosa, associada à contaminação dos produtos pela água (ONO & BABA, 1997).

ZONGQIANG e colaboradores, em 2006, avaliaram o uso de CaO como catalisador básico heterogêneo na transesterificação do óleo de pinhão-mansão (*Jatropha Curcas L.*), conseguindo conversão máxima em ésteres metílicos de 93%, em 2 horas e meia de reação, temperatura de 70°C, razão molar álcool:óleo de 9:1 e usando 1,5%p/p de catalisador. Neste trabalho, um novo parâmetro foi avaliado, a temperatura de calcinação do catalisador, sendo o ponto ótimo observado em 900°C, com o objetivo de retirar a água e o dióxido de carbono adsorvido na superfície do catalisador, aumentando assim a atividade catalítica do óxido.

Entretanto, a produção de alquil-ésteres tem sido limitada pela baixa competitividade econômica incorporada pelas matérias-primas de alta pureza e os custos do processo (SHANKS *et al.*, 2006), necessários para a utilização de catalisadores básicos. O custo elevado dos óleos vegetais, que pode chegar a 75% do custo total de produção de biodiesel, torna o preço do biodiesel, aproximadamente, 1,5 vezes maior que do petrodiesel (ZHANG *et al.*, 2003, citado por PHAN & PHAN, 2008; KNOTHE *et al.*, 2006).

Portanto, matérias-primas alternativas estão sendo avaliadas como possíveis substitutas dos óleos refinados, tais como: óleos vegetais crus, óleos residuais, gordura animal e óleos ácidos (MARCHETTI *et al.*, 2006).

Óleos vegetais e gorduras animais, geralmente, contêm ácidos graxos livres (AGL), fosfolipídios, esteróis, água, odores e outras impurezas. Mesmo refinados, ainda estão presentes pequenas quantidades de ácidos graxos livres e água, que têm efeitos significantes na reação de transesterificação (HANNA & MA, 1999).

O uso de catalisadores básicos requer que a matéria-prima contenha menos que 0,5% de ácidos graxos livres em meio anidro, pois a água favorece a formação de AGL pela hidrólise de triglicerídeos, que com catalisadores alcalinos saponifica, reduzindo a conversão em biodiesel, além de dificultar a sua purificação (SANTACESARIA *et al.*, 2007b).

LEUNG & GUO, em 2006, compararam a transesterificação, com catalisadores básicos, de óleo de canola e óleo usado em frituras, com índice de acidez menor que 0,5 e de 2,1mg KOH/g óleo, respectivamente, observando que a conversão em ésteres foi menor para o segundo, mesmo utilizando-se de temperatura, razão álcool:óleo e quantidade de catalisador maiores para este. Os valores de conversão foram de 93,5% para o óleo de canola e de 88,8% para o óleo usado; cada reação ocorrendo em suas próprias condições ideais. Foi ainda observado que o biodiesel produzido com o óleo usado apresentou valores de propriedades físicas e químicas desfavoráveis, como acidez e viscosidade elevadas.

CORREIA *et al.* (2005) realizaram a transesterificação de duas amostras de óleo residual de fritura de diferentes índices de acidez, 0,42 e 2,47 mg KOH/g óleo, com metanol e hidróxido de sódio como catalisador. Conversões maiores, de 92,7%, foram obtidas para a amostra com menor valor de acidez e para a outra amostra 86,8%, com 0,2% de catalisador, temperatura de 65°C, razão molar álcool:óleo de 5,4 em 1h de reação. É importante destacar que a pureza dos produtos obtidos, no que diz respeito à porcentagem de ésteres metílicos no biodiesel, para os melhores valores de conversões, não alcançaram valores maiores que 84% para a de menor acidez, e maiores que 71% para a seguinte.

2.4.2 Catálise ácida

Com o intuito de resolver os problemas de saponificação e, conseqüente, redução da conversão pela presença de ácidos graxos livres, o uso de catalisadores ácidos é uma alternativa. Realiza-se, em geral, o processo em duas etapas, na primeira os AGL do óleo ou gordura são esterificados, com catalisadores ácidos, diminuindo sua

concentração a valores no qual a catálise alcalina é eficiente, dando início à etapa final de transesterificação dos triglicerídeos (CHONGKHONG *et al.*, 2007).

Em 2005, RAHEMAN & GHADGE estudaram a produção de biodiesel a partir do óleo de mahua (*Madhuca indica*) cru, com concentração de ácidos graxos livres superior a 19%, o que impossibilita o uso convencional de catalisadores básicos. O processo foi realizado em duas etapas, a primeira, com catalisador ácido (ácido sulfúrico) 1%v/v, 1h de reação, temperatura de 60°C, razão molar óleo:álcool de 0,35, reduzindo a acidez do óleo a menos de 1%, pela esterificação dos AGL. A segunda etapa, básico-catalisada, com 0,7% de KOH como catalisador, óleo:álcool de 0,25, atingiu conversão de 98% em biodiesel.

A produção de biodiesel, em duas etapas, do óleo de semente de seringueira, com acidez inicial de 17%, foi estudada por RAMADHAS e colaboradores (2004). Na primeira etapa, catalisada por ácido sulfúrico, a quantidade de AGL presente foi reduzida a menos de 2%, com 0,5% de catalisador, razão molar álcool:óleo de 6:1, na temperatura de 45°C. Na etapa subsequente, 0,5% de hidróxido de sódio foi utilizado como catalisador, razão de 9:1 de álcool:óleo, em 30 minutos de reação e a conversão do óleo foi próxima a 100%.

MARCHETTI & ERRAZU (2008a) avaliaram a eficiência de utilização de ácido sulfúrico como catalisador na esterificação de ácidos graxos livres, utilizando para tal o óleo de girassol com diferentes concentrações adicionadas de ácido oleico, observando o comportamento da conversão, variando os principais parâmetros da reação como, quantidade de catalisador, temperatura, razão álcool:óleo e quantidade inicial de AGL. As condições ótimas de operação do processo observadas foram 2,26% de catalisador, álcool:óleo de 6,13, temperatura de 55°C e 10,68% de acidez inicial, alcançando conversão máxima de 96%. Uma de suas observações foi a de que quanto maior era a concentração inicial de ácido oléico, maior era a conversão, o que já era esperado, pois se trata de uma reação de equilíbrio, ou seja, aumentando a quantidade de um dos reagentes, é favorecida a reação para o lado dos produtos.

CHONGKHONG *et al.*, em 2007, estudaram a esterificação, em presença de ácido sulfúrico, do resíduo da produção de óleo de palma com concentração de AGL de 93%, com objetivo de produzir biodiesel. Foram obtidas conversões máximas próximas a 94% em ésteres metílicos, tendo como melhores parâmetros de reação, temperatura de 70°C, razão molar álcool:óleo:catalisador de 8:1:0,05, em 1 hora de reação. Todos os

resultados comprovaram a eficiência dos catalisadores ácidos na esterificação de AGL, mesmo em elevadas concentrações.

Geralmente, com o uso de catalisadores ácidos, há a possibilidade de que as reações de esterificação, dos AGL, e a transesterificação, dos triglicerídeos, ocorram simultaneamente (SHU *et al.*, 2007).

WANG *et al.* (2006) analisaram a eficiência do uso de ácido sulfúrico na conversão do óleo de resíduo de fritura, com acidez inicial de 75,92mg KOH/g óleo, em biodiesel, pela esterificação e transesterificação com metanol. Observou-se que o catalisador é eficiente, em temperatura de 95°C, 4% de catalisador, razão molar de 16:1 (álcool:óleo), 10 horas de reação, com conversão do óleo residual em ésteres metílicos de, aproximadamente, 95%.

Na produção de biodiesel, o uso de catalisadores líquidos (homogêneos), ácidos e básicos apresenta não somente problemas ambientais, como uma maior produção de efluente no processo. Tem-se também a dificuldade de separá-los dos produtos, já que se apresentam no mesmo estado físico (FURUTA *et al.*, 2006). No caso dos ácidos, problemas com corrosão de equipamentos, além do uso de maior temperatura, razão álcool:óleo e tempo de reação, devem ser levados em consideração (SHU *et al.*, 2007).

O uso de catalisadores ácidos heterogêneos traz diversas vantagens ao processo, em comparação ao uso de homogêneos. Além de promover tanto a transesterificação como a esterificação, são facilmente separados do meio reacional, com uma simples operação de filtração, por exemplo. Evitam os problemas de corrosão e podem ser reutilizados diversas vezes no processo sem perder sua atividade catalítica (VITAL *et al.*, 2006), diminuindo com isso os gastos do processo.

Diversos tipos de catalisadores ácidos vêm sendo estudados, como: óxidos metálicos, complexos metálicos, metais ativos em suportes catalíticos como a sílica, resinas, zeólitas, dentre outros (Lee *et al.*, 2009).

WANG e colaboradores (2009) avaliaram a conversão em biodiesel de diversos óleos vegetais, com variadas concentrações de AGL, de 18 a 86%, usando como catalisador ácido o sólido $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, a fim de verificar sua eficácia na transesterificação, esterificação e sua estabilidade catalítica no reuso. O catalisador se mostrou efetivo para todos os tipos de óleo e não foi influenciado negativamente com o aumento da acidez, pelo contrário, quanto maior a concentração de AGL maior a conversão em ésteres metílicos. As melhores condições de operação, com conversões próximas a 95%, foram: temperatura de 200°C, 3%p/p de catalisador, razão molar de

9:1 (álcool:óleo), 6 horas de reação. O catalisador foi reutilizado por 4 vezes, sem perda significativa de atividade.

SHANKS *et al.* (2006) avaliaram diversos aspectos da utilização da sílica mesoporosa ácida, com grupamento propilsulfônico, na esterificação de ácidos graxos presentes no sebo bovino. Dentre eles, o reuso do catalisador, o efeito das impurezas do sebo e a modificação do grupamento incorporado à sílica, mantendo constante a razão molar álcool:óleo em 20:1, temperatura de 120°C, agitação em 350rpm e catalisador em 10%p/p de AGL, pôde-se observar que as impurezas do sebo bovino impossibilitam o reuso do catalisador, diminuindo em 2/3 a conversão no 3º ciclo de utilização do catalisador.

Provavelmente, a deposição de matéria orgânica, presente no sebo, na superfície do catalisador estaria impedindo o acesso aos seus sítios ácidos, diminuindo significativamente sua atividade. Duas alternativas foram testadas, uma era a de realizar uma purificação prévia do sebo, e a outra incorporar um grupamento hidrofóbico juntamente com o propilsulfônico, à sílica (SHANKS, 2006).

Observa-se que na esterificação do sebo pré-tratado com sílica e bifuncionalizada (com grupamento hidrofóbico), o reuso do catalisador se tornou viável, já que a perda de atividade catalítica é desprezível, mostrando que a escolha do catalisador, sua síntese e o tipo de matéria-prima a ser empregada, está diretamente ligada à taxa de conversão, na produção de biodiesel (SHANKS, 2006).

O estudo da conversão de uma grande variedade de óleos, comestíveis ou não, em biodiesel, utilizando catalisadores heterogêneos ácidos, foi realizado por RATNASAMY e seus colaboradores, em 2006. O catalisador estudado foi uma série de complexos de cianeto metálico duplo (DMC), contendo Fe^{+2} e outros metais (Zn^{+2} , Cu^{+2} , Ni^{+2} e Co^{+2}), avaliando, principalmente, o efeito da quantidade de água presente no óleo e a acidez inicial, além da capacidade de reutilização do catalisador.

O catalisador que obteve melhores resultados foi o DMC-Fe-Zn, sendo efetivo na conversão de óleos com elevada acidez, como o de semente de seringueira com 31,16mg KOH/g óleo convertendo-se 97% em ésteres, e com elevadas concentrações de água, chegando a 92,7% de conversão de óleo de girassol, com 20% de água inicial, o que provavelmente se deve ao caráter hidrofóbico do catalisador. Observa-se que, com o aumento da quantidade de água, há o aumento da acidez do biodiesel, provavelmente pelo favorecimento da hidrólise dos ésteres formados (RATNASAMY *et al.*, 2006).

O catalisador foi utilizado durante 52 horas de reação sem que fosse observada perda de atividade catalítica, que corrobora com as afirmações de que há a possibilidade de reuso do catalisador heterogêneo ácido na produção de biodiesel, ocasionando, com isto, diminuição do custo do processo (RATNASAMY *et al.*, 2006).

WILSON *et al.* (2007) sintetizaram uma série de sais insolúveis de heteropolitungstos dopados com diferentes concentrações de cério $Cs_xH_{3-x}PW_{12}O_{40}$ ($x=1; 2; 2,1; 2,2; 2,3; 2,4; 2,5$ e 3). Determinaram sua eficiência catalítica na esterificação de ácido palmítico, ácido graxo presente em óleos vegetais, e na transesterificação de tributireno, constituinte natural da manteiga, com metanol. Observou-se que melhores resultados foram obtidos quando $2,0 \leq x \leq 2,3$, tanto na esterificação quanto para a transesterificação, chegando a 100% de conversão de ácido palmítico com $x=2,3$, em 6 horas de reação, a temperatura de 60°C, razão molar álcool:óleo de 30:1. É importante salientar que mesmo com duração de 24 horas, a transesterificação alcançou um máximo de conversão de 82,3%, nas mesmas condições. A capacidade de catálise simultânea das duas reações foi estudada, sendo observado que conversões semelhantes às alcançadas anteriormente foram conseguidas. Conclui-se que o catalisador é apto em realizar ambas as reações, mesmo em paralelo, com atividade catalítica maior para a esterificação.

A transesterificação de óleo de soja e a esterificação de ácido n-octanóico com metanol, catalisadas por diferentes sólidos superácidos, a Zircônia Tungstada (WO_3/ZrO_2), o Óxido de Estanho Sulfatado (SO_4/SnO_2) e a Zircônia Sulfatada (SO_4/ZrO_2), foram estudadas por FURUTA e colaboradores (2004), em um reator de fluxo contínuo. A Zircônia Tungstada obteve os melhores resultados na transesterificação, com conversão acima de 90%, a 250°C, se mantendo efetivo por mais de 100h. Na esterificação, o Óxido de Estanho chegou a 100% de conversão a 175°C, devido provavelmente à sua maior concentração de sítios ácidos, em comparação com os outros dois catalisadores, sendo que a 200°C, todos os catalisadores alcançaram 100% de conversão. Mostrando que a Zircônia Tungstada é um catalisador promissor na produção de biodiesel.

Dentre os catalisadores ácidos heterogêneos, em destaque na produção de biodiesel a partir de óleos vegetais, estão as zeólitas, material estudado como catalisador para diversos tipos de reações.

2.5 Zeólitas

Zeólita, vindo do grego zein, que significa ferver, e lithos, pedra, devido ao fato de alguns de seus tipos absorverem água com tanta velocidade que o calor liberado leva à fervura. Denominação usada para designar uma família de minerais naturais, e hoje em dia engloba, também, um grande número de minerais sintéticos, que apresentam características estruturais comuns (GIANETO, 1990).

São sólidos cristalinos formadas pelo arranjo tridimensional de tetraedros de MO_4 ($M = Si, Al, B, Ga, Ge, Fe, P, Co, etc.$), conforme mostrado na Figura 5. Os poros e cavidades, formados por seu arranjo tridimensional (Figura 6), nos quais se encontram os eventuais cátions de compensação, moléculas de água, outros adsorbatos e sais, fazem com que estes apresentem elevada área superficial específica (BRECK, 1974).

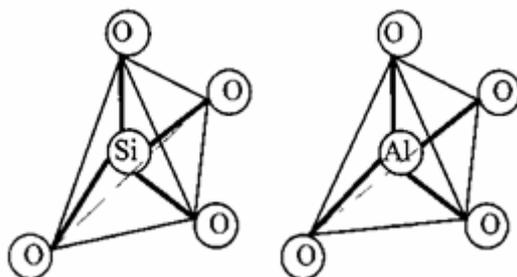


Figura 5 - Tetraedros de silício (eletricamente neutros) e alumínio (eletricamente carregados) (BRECK, 1974).

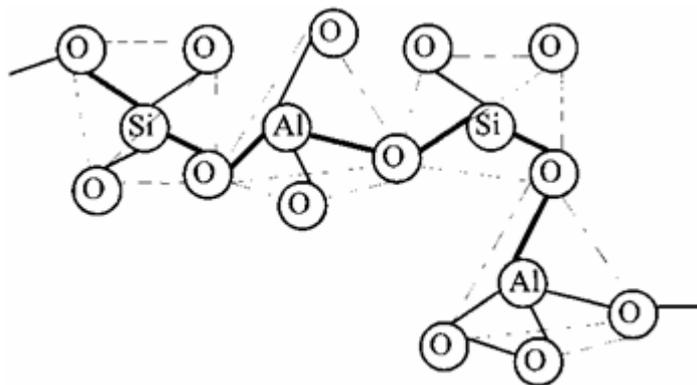


Figura 6 - Arranjo Estrutural dos tetraedros (BRECK, 1974).

Devido à trivalência dos átomos de alumínio, surge na rede cristalina da zeólita uma carga negativa, como consequência das quatro ligações com o oxigênio, que deve ser compensada por outros cátions (cátions compensadores) que possuem grande mobilidade e são sujeitos a trocas iônicas. Os tetraedros de Si^{+4} têm rede neutra e exibem alto grau de hidrofobicidade, sem capacidade para troca iônica. Outro ponto

interessante deste arranjo é a capacidade de absorver seletivamente algumas moléculas, recebendo assim o nome de peneiras moleculares (GIANETO, 1990).

Relacionadas com seu uso em catálise, as principais características das zeólitas, segundo JACOBS (1977), são:

- **Capacidade de troca iônica** - atribuída pelos cátions compensadores, que podem ser trocados permitindo a introdução de um cátion desejado, conferindo características importantes ao material, do ponto de vista catalítico;
- **Estabilidade térmica e hidrotérmica** - quando as zeólitas são aquecidas lentamente sob pressão reduzida ou numa atmosfera dinâmica inerte, as moléculas de água são gradualmente desorvidas resultando em uma perda de massa. Esta perda de massa é detectada por análise térmica diferencial (ATD), no qual se observa o aparecimento de um pico endotérmico entre 102 e 250°C, dependente da natureza dos cátions de compensação. Após a desidratação, os cátions polivalentes geralmente mostram uma tendência a migrarem dentro das cavidades, ou a se ligarem a um grande número de átomos de oxigênio. Por sua vez, o colapso da estrutura pode ser observado, a altas temperaturas, pelo aparecimento de um pico exotérmico no espectro de ATD. A estabilidade estrutural de uma zeólita, menos estável, é aumentada após troca com íons polivalentes (Ca, Mg, La, etc...). É possível também aumentar a sua estabilidade através de uma retirada gradual de átomos de alumínio da estrutura;
- **Acidez** - esta é uma propriedade importante das zeólitas, que podem possuir sítios ácidos de Brønsted e Lewis. Os sítios de Brønsted são encontrados na forma de prótons ligados a átomos de oxigênio da estrutura e os sítios de Lewis podem ser encontrados na forma de cátions compensadores de carga, por exemplo;
- **Efeito de peneira molecular** - Devido às dimensões moleculares intracristalinas das cavidades e canais das zeólitas, a retenção de um tipo específico de molécula, a partir de uma mistura contendo moléculas de diferentes formas e tamanho, é possível. Constituindo um catalisador seletivo, caso os sítios responsáveis pelo efeito catalítico se encontrem no interior das cavidades, conhecida como seletividade de forma (KOKOTAILO *et al.*, 1985).

Há diversas aplicações industriais para as zeólitas, que podem ser resumidas da seguinte forma (PEROT *et al.*, 1990):

- **Adsorventes** - a capacidade de adsorção das zeólitas depende do seu volume poroso e do diâmetro destes poros. Permite que elas sejam utilizadas como adsorventes em processos de purificação e de separação;
- **Trocadores iônicos** - aluminossilicatos, ricos em alumínio, são usados no tratamento de águas domésticas e industriais, para diminuir sua dureza, e para a purificação de águas. Essa capacidade de adsorção da zeólita tem sido aproveitada como suporte para fertilizantes e drogas medicinais;
- **Catalisadores ou suporte de catalisadores** - numerosos processos industriais de refino, petroquímica e química fina utilizam catalisadores à base de zeólitas. Devido, principalmente, ao incremento nos resultados de atividade e seletividade, na conversão a produtos desejados em determinadas reações, relacionadas certamente às suas características ácidas.

2.5.1 Efeitos do cátion na estrutura das zeólitas

Os cátions de compensação estão presentes na estrutura para compensar a carga líquida negativa da rede, e devem possuir a capacidade de ocupar os sítios tetraédricos (GIANNETO, 1990).

Os cátions que fazem a compensação de carga pertencem, geralmente, à família dos metais alcalinos (Na^+ , K^+ , Rb^+ e Cs^+), metais alcalinos terrosos (Mg^{2+} e Ca^{2+}), NH_4^+ , H_3O^+ (H^+), tetra-aquil amônio e terras raras (RE) (BRECK, 1974; SZOSATK, 1979). Moléculas de água podem estar presentes também, em sua forma protonada (H_3O^+), nas cavidades e canais, neutralizando as cargas negativas, tais como os cátions.

A formação de sítios ácidos está ligada diretamente à capacidade de ionização desses cátions, ou seja, maior será a acidez associada a este cátion, quanto maior for sua capacidade de ionizar a água. A formação destes sítios ácidos ocorre devido a reações de hidrólise dos cátions hidratados. Sucessivas hidrólises dos cátions RE podem ser usadas para explicar a mais alta concentração de sítios ácidos de Brønsted em zeólitas Y trocadas com RE (REY), se comparados com cátions do tipo alcalinos terrosos, no qual ocorre apenas uma reação de hidrólise (GIANNETO, 1990).

Deve-se lembrar que esses cátions não se encontram diretamente associados com a estrutura da zeólita, e que ainda apresentam boa mobilidade, podendo ser trocados por outros cátions (YAUGAN, 1988).

Portanto, devem ser levados em consideração alguns fatores que influenciam em um processo de troca iônica (BRECK, 1974), tais como: natureza, tamanho e carga do cátion, temperatura, concentração do cátion em solução, ânion associado ao cátion em solução, solvente e estrutura da zeólita a ser trocada.

2.5.2 As faujasitas

As zeólitas do tipo faujasita (FAU), tais como a X, Y e faujasita natural, onde a zeólita Y é um análogo da faujasita natural, possuem uma estrutura tridimensional caracterizada pela união entre octaedros truncados, conforme é mostrado pela Figura 7, também denominados cavidades sodalitas ou cavidades beta (β), as quais unidas pelas faces hexagonais, formam um poliedro que se encerra em uma grande cavidade, conhecida como super cavidade alfa (α), com diâmetro interno de aproximadamente 13,7 Å (BRECK, 1974).

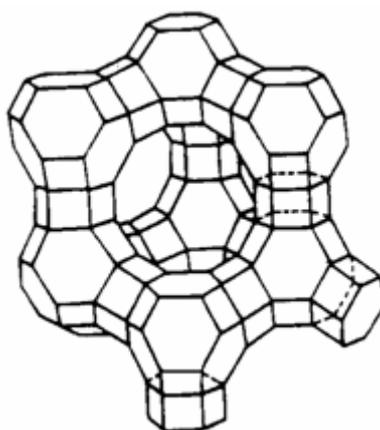


Figura 7 - Estrutura da zeólita Y (BRECK, 1974).

Um sistema de canais tridimensionais, com mesmo diâmetro (7,4 Å), formados por anéis de 12 átomos de oxigênio que unem as super cavidades, permite a absorção de moléculas grandes (naftaleno, por exemplo). Cada supercavidade é vizinha a 4 outras, de modo que a estrutura formada é altamente porosa (BRECK, 1974; GIANNETO, 1990).

A zeólita Y é geralmente sintetizada na forma sódica e não apresenta atividade catalítica. A forma protônica da zeólita Y (HY) é frequentemente obtida por troca iônica com cátions NH_4^+ e sua posterior decomposição térmica entre 300 e 400 °C, como mostrado na Figura 8. A troca iônica completa da zeólita Y com cátion amônio não é atingida, alcançando-se um máximo de 90%, devido às limitações causadas por efeito estérico (BRECK, 1974).

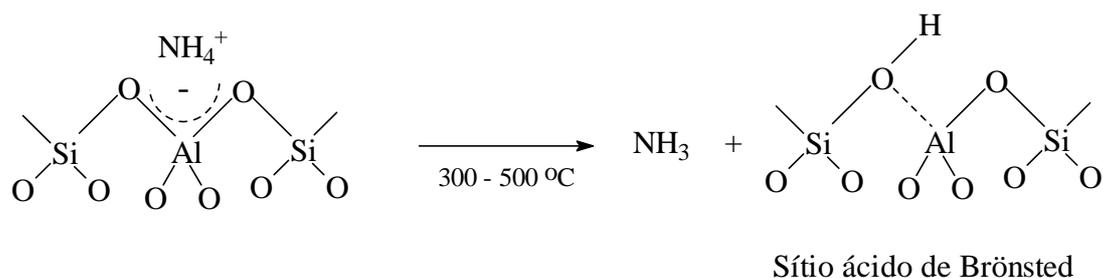


Figura 8 - Formação de sítios ácidos de Brønsted por decomposição térmica da forma amoniacal (GIANNETTO, 1990).

As faujasitas são utilizadas industrialmente no craqueamento de petróleo, após serem submetidas a tratamentos químicos e hidrotérmicos, que visam aumentar sua estabilidade. São utilizadas nesse processo devido a sua estrutura muito porosa possibilitar o craqueamento de moléculas grandes, existente no gasóleo.

Atualmente é estudada a viabilidade do uso deste tipo de zeólitas, dentre outros, em processos alternativos aos comumente utilizados, na produção de biodiesel proveniente de matérias-primas diversas, como óleos vegetais crus e residuais, como o óleo de fritura, além da gordura e sebo animal.

2.5.3 Catalisadores zeolíticos na produção de biodiesel

Alguns estudos foram realizados com o intuito de avaliar a capacidade catalítica das zeólitas na esterificação e transesterificação, inclusive para a produção de biodiesel.

CHUNG e colaboradores (2008) avaliaram diferentes tipos de zeólitas, como catalisadores, na esterificação de AGL presentes no óleo residual de frituras. Foram testadas a Mordenita, Faujasita, ZSM-5 e a Beta, com razões diferentes de Si/Al presentes em sua estrutura e com diferentes forças ácidas. O aumento da razão Si/Al influencia negativamente a conversão dos AGL presentes no óleo, já que o aumento da quantidade de alumínio na estrutura do catalisador está diretamente ligada à força ácida dele, ou seja, a remoção de AGL do óleo é mais efetiva quanto maior a acidez do catalisador.

Observa-se que tanto a ZSM-5 quanto a Mordenita obtiveram resultados similares (78 e 80% de conversão respectivamente), e os melhores dentre os outros tipos de zeólita, apesar da segunda ter apresentado acidez maior em relação à outra, sob temperatura de 60°C, em 3 horas de reação, álcool:óleo de 30:1 e 1g de catalisador (CHUNG, 2008).

Por isso, certamente, não só a acidez do catalisador é importante para o processo, existem outros fatores importantes a serem avaliados. De acordo com CHUNG *et al.* (2008) a ZSM-5 apresenta poros menores e com arquitetura interna na forma de zig-zag. Podendo induzir o craqueamento de reagentes de cadeia longa no interior dos seus poros, como os AGL, promovendo a redução da concentração destes no óleo.

O uso de zeólitas beta pura e impregnada com íons de Lantânio (La^{+3}), na transesterificação de óleo de soja, foi avaliado por Shu *et al.* (2007). Observa-se que a conversão em ésteres metílicos se eleva à medida que se aumentam os valores de todos os parâmetros do processo, quantidade de catalisador, tempo de reação, razão óleo:álcool, fato que não ocorre somente com a temperatura, provavelmente devido ao favorecimento da glicerólise dos ésteres formados, com o seu aumento excessivo, o ponto ótimo para sua utilização obtido no estudo foi de 60°C. A zeólita modificada com o íon se mostrou 10% (em peso de produto) mais efetiva no processo, devido, principalmente, ao incremento dos sítios ácidos na superfície do catalisador pela presença do lantânio, alcançando conversão de 49% dos triglicerídeos, com 1,1%p/p de catalisador, 4 horas de reação e razão molar de 14,5 de álcool/óleo.

Em estudo realizado por CHADHA & KARMEE (2005) a transesterificação de óleo de *Pongamia pinnata*, um óleo vegetal cru não comestível, já utilizado na Índia como combustível em geradores que irrigam os campos de fazendeiros, foi avaliada. Sendo usados, como catalisadores heterogêneos, dentre outros, zeólitas Hbeta e Montimorilomita, catalisadores que apresentam características ácidas. Os melhores resultados encontrados foram obtidos com temperatura de 120°C, razão molar óleo:metanol de 1:10, observando conversão em biodiesel de 59%, com zeólita Hbeta, em 24 horas de reação, tempo consideravelmente elevado se comparado ao processo convencional, com catalisadores básicos, de 2 horas.

XIE *et al.* (2006) avaliaram o uso de zeólitas NaX, de caráter básico, impregnadas com KOH, na transesterificação de óleo de soja, sendo observada como melhores parâmetros da reação, temperatura de 65°C, razão molar de 1:10, em 8 horas de reação, com 3% de catalisador, obtendo 85,6% de conversão máxima em ésteres metílicos para o primeiro ciclo de uso do catalisador. Ao avaliar seu reuso, a conversão sofre uma queda brusca para 48,7% no segundo ciclo de uso do catalisador, tendo ocorrido, provavelmente, devido à lixiviação de KOH para o meio reacional, que foi confirmado quando o catalisador, novamente impregnado com a base forte, obteve

conversão do óleo de 84,3%. A lixiviação do KOH para o meio reacional pode caracterizar o catalisador como homogêneo, já que a zeólita tem pouca influencia na transesterificação, o que foi observado quando a concentração da base impregnada foi reduzida, que ao ser utilizada diretamente na reação obtém conversões ainda maiores, acima de 95%, como descrito anteriormente.

A revisão mostrou que existem poucos estudos realizados para avaliar o uso de catalisadores zeolíticos ácidos na transesterificação de óleos vegetais, utilizando etanol como reagente. A motivação deste trabalho é comparar o método empregado neste estudo com os métodos convencionais de produção de biodiesel utilizados atualmente.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

O catalisador zeolítico utilizado na transesterificação foi cedido gentilmente pela Fábrica Carioca de Catalisadores - S/A, sendo constituído por zeólitas Y, na sua forma protônica HY, modificados pela adição de Terras Raras (RE) na sua composição, conferindo carácter extremamente ácido ao catalisador.

O óleo de soja utilizado, foi adquirido em supermercado local, da marca Clarion[®]. Todas as análises das características físico-químicas do óleo foram realizadas no Laboratório Analítico de Alimentos e Bebidas (LAAB) do Departamento de Engenharia de Alimentos da UFRRJ, exceto a de viscosidade e de índice de ésteres, realizados nos Laboratórios do Departamento de Engenharia Química da UFRRJ.

Os reagentes químicos utilizados na realização desta dissertação encontram-se relacionados a seguir, exceto aqueles empregados nas análises realizadas por outros laboratórios e pela FCC-S/A:

- Cloreto de Potássio, Vetec Química Fina Ltda, grau de pureza P.A.;
- Álcool Etílico 99%, Vetec Química Fina Ltda, grau de pureza P.A.;
- Hidróxido de Potássio, Vetec Química Fina Ltda, grau de pureza P.A.;
- Hidróxido de Sódio, Vetec Química Fina Ltda, grau de pureza P.A. e
- Ácido Sulfúrico, Vetec Química Fina Ltda, grau de pureza P.A.

3.2 Metodologia Experimental

O método de produção de biodiesel pela transesterificação do óleo de soja, utilizando catalisador zeolítico, assim como a caracterização físico-química da matéria-prima, do catalisador e os métodos de análise do produto obtido são descritos a seguir:

3.2.1 Caracterização da zeólita

3.2.1.1 Fluorescência de raios-X (FRX)

Pela técnica de fluorescência de Raios-X (FRX), determinou-se a composição química global das amostras dos catalisadores zeolíticos, realizadas de acordo com um procedimento padrão.

As amostras são previamente calcinadas a 800°C, durante 1h e, em seguida, misturadas com o fundente, uma mistura de tetraborato e metaborato de lítio, na proporção de 1:4, diminuindo seu ponto de fusão, a fim de facilitar o processo de confecção da pastilha para análise. A mistura homogeneizada foi transferida para um cadinho de platina, juntamente com 0,5mL de uma solução a 2% de iodeto de potássio, último composto da mistura, que tem a função de facilitar a retirada da pastilha do cadinho. A mistura foi fundida a 1200°C por 20 minutos, formando uma pastilha que é destinada à análise.

Utilizou-se um espectrômetro de raios-X PHILLIPS – PW 1407, com tubo gerador de cromo e detector proporcional de fluxo, acoplado a um microcomputador, para determinar as concentrações, proporcionais em peso, dos óxidos de sódio, alumínio, silício e demais metais presentes na composição do catalisador.

3.2.1.2 Espectrofotometria de absorção atômica (AA)

A espectrofotometria de absorção atômica foi utilizada para quantificar os átomos presentes nas estruturas dos catalisadores zeolíticos. As amostras foram "abertas" com HF (40%), solubilizadas e, em seguida, analisadas em espectrofotômetro de absorção atômica VARIAN GEMINI AA12/1475, fornecendo a concentração dos elementos nas soluções.

3.2.1.3 Difração de raios X (DR-X)

A análise textural dos catalisadores por DR-X avalia a área específica, o volume microporoso e a distribuição dos diâmetros dos poros.

As amostras foram submetidas a um tratamento inicial, calcinadas a 300°C, sob pressão reduzida, durante 3 horas. A medida da área específica se baseia na adsorção e dessorção de nitrogênio a -196°C, calculada pela Equação 1, segundo o método de Brunauer, Emmet e Teller (B.E.T.) e o volume de microporos é dado pelo método *t-plot*, combinados com a equação de Harkins & Jura (GREGG *et al.*, 1990). Utilizou-se o aparelho ASAP (Accelerated Surface Area and Porosimetry), modelo 2400 da Micrometrics.

$$\frac{(p/p_0)}{V_a*(1-p/p_0)} = \frac{1}{V_m*c} + \frac{(c-1)}{(V_m*v)} * \frac{p}{p_0} \quad (1)$$

Sendo:

(p/p₀) – Pressão relativa de nitrogênio;

V_a – Volume adsorvido;

V_m - Volume adsorvido necessário para preencher uma monocamada (cm³/g);

C = exp (ΔH_i - ΔH_L)/RT; c>0

3.2.2 Caracterização do óleo de soja

3.2.2.1 Cromatografia gasosa

Através da cromatografia gasosa a composição em ácidos graxos do óleo vegetal foi avaliada. Anterior à etapa de caracterização, a derivatização do óleo foi realizada, para que não ocorresse entupimento da coluna do cromatógrafo.

Foi introduzido de 200 a 500mg do óleo de soja em tubo de ensaio com vedação, adicionou-se 3mL de solução de hidróxido de sódio em meio metanólico; a reação de saponificação ocorreu, por 5 minutos, em banho-maria. Logo, a seguir, o tubo foi resfriado, adicionou-se 5mL do reagente de metilação, aquecido por 3 minutos e novamente resfriado. Por último foram adicionados 8mL de uma solução saturada de cloreto de sódio. Os ésteres metílicos formados, menos densos que o resto da solução, migraram para a camada superior e foram solubilizados pela adição de 2mL de hexano (HARTMAN & LAGO, 1973).

Para a caracterização em ácidos graxos do óleo de soja, utilizou-se o cromatógrafo a gás INTECROM G 8000 com coluna CP-SIL 88 FAME (100m de comprimento x 0.25 mm d.i x 0.20µm de espessura de filme). Através da comparação dos tempos de retenção, dos ácidos graxos, de um cromatograma padrão (C4 - C24, SUPELCO 37 Component FAME Mix, 100mg Neat – ANEXO I) com os dos ácidos obtidos na análise, pode-se identificar a concentração volumétrica para cada um deles. Utilizou-se como condições de operação do cromatógrafo: volume de injeção: 1µL, temperatura do injetor: 250°C, temperatura do detector: 250°C, temperatura inicial: 160°C, tempo inicial: 32min, taxa de aquecimento: 3°C/min, temperatura final: 200°C, tempo final de 30min e pressão da coluna de 70kPa, Split 1:50, gás de arraste: H₂ (1mL/min), ar sintético: 300mL/min e nitrogênio: 30mL/min.

3.2.2.2 Índice de acidez

O índice de acidez é dado pela massa (mg) de hidróxido de potássio necessária para neutralizar os ácidos graxos livres presentes em um grama de óleo ou gordura.

Utilizou-se o método da AOCS (American Oil Chemistry Society) Cd 3d-63 (AOCS, 1993). Aproximadamente, 5g do óleo foram diluídos em 50mL de uma solução diluente contendo etanol e éter etílico (1:1). A solução resultante foi titulada com NaOH a 0,01M. O indicador usado foi a fenolftaleína. Através do volume gasto de hidróxido de potássio na neutralização da amostra, o índice de acidez foi calculado pela Equação 2:

$$\text{Acidez} = \frac{S \cdot M \cdot f \cdot 0,0561 \cdot 1000}{p} \quad (2)$$

Sendo:

S – volume de NaOH utilizado;
M – concentração da solução aquosa de hidróxido de sódio;
f – fator de correção da concentração de hidróxido de sódio;
p – peso da amostra.

3.2.2.3 Índice de iodo

A presença de insaturações, ligações duplas ou triplas, nas substâncias conferem a capacidade de permitir a adição de halogênios, hidrogênio, etc. em sua cadeia. Essa propriedade foi utilizada para a determinação quantitativa das insaturações presentes e é o princípio do teste do índice de iodo.

Diversos métodos são conhecidos para a sua determinação, porém o método de Wijs é o mais utilizado. Usa-se um excesso de halogênio que foi reduzido com KI e, finalmente, titulado com uma solução padrão de tiosulfato de sódio, usando como indicador uma solução de amido (ITAL, 1996).

Em um erlenmeyer de 500mL pesou-se, aproximadamente, 5g da amostra. Adicionou-se 10mL de tetracloreto de carbono e 20mL da solução de Wijs. Após ser agitada, a solução foi colocada em repouso, por 30 minutos, ao abrigo da luz, a 25°C. Adicionou-se 10mL da solução de iodeto de potássio a 15% e 50mL de água destilada. Titulou-se com solução de tiosulfato de sódio 0,1M, adicionando-o lentamente até aparecimento de uma coloração amarelada. Adicionou-se 0,5mL da solução de amido e, foi observado o aparecimento de coloração azul, continuou-se a titulação até seu

desaparecimento. O procedimento foi realizado com base na norma AOCS Cd 1 - 25 (1993). O índice foi calculado de acordo com a Equação 3.

$$I_2 = \frac{S \cdot M \cdot 12,69}{p} \quad (3)$$

Sendo:

S – volume de tiosulfato de sódio gasto;

M – concentração da solução de tiosulfato de sódio;

p – peso da amostra.

3.2.2.4 Índice de refração

Os óleos e as gorduras desviam com maior ou menor intensidade, de acordo com sua natureza, os raios luminosos que os atravessam. Este índice aumenta com o comprimento da cadeia carbônica e com o grau de insaturação dos ácidos graxos constituintes dos triglicerídeos (MORETTO e FETT, 1998).

Em um refratômetro de Abbé, gotas da amostra foram adicionadas, diretamente em seu prisma. A leitura é realizada no ponto onde se pode observar a interseção entre a porção clara e escura da luz que incide em determinado ponto do aparelho. O valor lido, dado por uma escala no aparelho, é o valor do índice de refração do óleo. A metodologia seguiu o método AOCS Cc 7-25 (AOCS, 1993).

3.2.2.5 Índice de peróxidos

É um dos métodos mais utilizados para avaliar o nível de oxidação dos óleos vegetais, já que na sua oxidação natural esses compostos são formados.

Cerca de 5g da amostra foram diluídos em 30mL de uma solução de ácido acético e clorofórmio. Logo, em seguida, foi adicionado 0,5mL de iodeto de potássio saturado, mantendo-se a solução em agitação, no escuro, por 1 minuto, pois o calor e luz podem provocar o aumento do grau oxidação. Após esse tempo, adicionou-se 30mL de água destilada para cessar a reação. Titulou-se a solução com tiosulfato de sódio 0,01M, até desaparecimento quase por completo da cor amarelada, adicionando-se, a partir desse momento, 0,5mL de amido como indicador, dando reinício à titulação até desaparecimento por completo da cor azulada. O método foi realizado de acordo com o

método AOCS Cd 8-53 (AOCS, 1993). O índice de peróxidos foi calculado pela Equação 4:

$$\text{Peróxido} = \frac{S \cdot M \cdot 1000}{p} \quad (4)$$

Sendo:

S – volume de tiosulfato de sódio gasto;

M – concentração da solução de tiosulfato de sódio;

p – peso da amostra.

3.2.2.6 Viscosidade

O teste de viscosidade mede a resistência do fluido ao escoamento, é uma das principais características a serem medidas no biodiesel, pois de acordo com NOUREDDINI e colaboradores (1996) diversos problemas são ocasionados no motor se a diferença de viscosidade entre o diesel de petróleo e o biodiesel for muito elevada.

Em estudo, ELLIS *et al.* (2008) realizaram a medida da variação da viscosidade da mistura reacional, na produção de biodiesel, correlacionando-a a conversão obtida medida através de cromatografia gasosa, observando que havia uma correlação entre a diminuição gradativa da viscosidade com a produção de ésteres alquílicos, ou seja, a medida da viscosidade provavelmente é um bom parâmetro de estimação da conversão final do óleo vegetal em biodiesel.

A medida da viscosidade se deu pelo uso de um viscosímetro da marca HAKKE do tipo Brookfield, que se baseia no tempo de descida de uma esfera através do fluido que se encontra em um recipiente, onde se conhece a diferença da distância entre o diâmetro da parede interna deste e a esfera, a distância percorrida pela esfera.

A viscosidade foi calculada utilizando-se as constantes do recipiente escolhido e o tempo de descida da esfera, medido experimentalmente, sendo que esse tempo deveria estar entre 20 e 200 segundos, para que o uso do recipiente escolhido fosse correto, caso contrário outro recipiente deveria ser utilizado. O escolhido foi o que consegue medir valores de viscosidade dentro da faixa de 4 a 280cP (mPa.s), que foi calculada de acordo com a Equação 5:

$$\mu = t \cdot k \cdot (M + A) \quad (5)$$

Sendo:

μ – viscosidade dinâmica;

t – tempo de descida da esfera;

k e A – constantes do recipiente;

M – massa utilizada para que a esfera realiza-se o movimento de descida.

3.2.2.7 Índice de ésteres (IE)

O índice de éster é obtido pela quantificação, em miligramas, da massa de hidróxido de potássio gasta na saponificação de um grama de amostra de óleo neutralizado. Não incluindo a massa de hidróxido de potássio gasta na neutralização dos ácidos livres presentes na amostra de óleo (MORETTO & FETT, 1998).

A análise foi realizada pesando-se aproximadamente de 1g da amostra, misturando 5mL de etanol 95% e 3 (três) gotas de fenolftaleína, a solução foi neutralizada com KOH 0,5N até aparecimento de cor rosada, em seguida são adicionados 25mL desta mesma solução alcalina, em pipeta volumétrica, adaptadou-se um condensador de refluxo ao erlenmeyer e a solução foi aquecida sob agitação durante 1 (uma) hora. Logo após a solução foi resfriada, acrescentou-se 20mL de água deionizada e algumas gotas de fenolftaleína o material foi titulado com Ácido Sulfúrico (H_2SO_4) 0,5N até mudança da cor rosada para amarelo, de acordo com a Norma Técnica NBR5787:1975 da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT). O índice foi calculado através da Equação 6.

$$IE = \frac{(V_b - V_a) * 56,1 * N}{p} \quad (6)$$

Sendo:

V_b – volume de ácido sulfúrico gasto na titulação da prova em branco;

V_a – volume de ácido sulfúrico gasto na titulação da amostra;

N – concentração do ácido sulfúrico utilizado na titulação;

p – peso em gramas da amostra.

3.2.3 Atividade catalítica do catalisador zeolítico na produção de biodiesel

O teste de atividade catalítica foi realizado adicionando-se o óleo de soja juntamente com o etanol, em razão molar fixa de 1:8 para todos os experimentos, em um balão de fundo redondo de 500mL mergulhado em banho térmico Quimis, modelo Q215-2, ligado a um condensador de refluxo, até que fosse atingida a **temperatura de ebulição do álcool** no interior do recipiente, logo após o catalisador era inserido no meio

reacional, com concentração variando de 0,25, 0,5, 1, 2, 4, 6, 8%p/p em relação à quantidade de óleo, para que a partir desse momento a reação de produção de biodiesel se iniciasse, o meio reacional era mantido sob agitação constante de 150 rpm por agitador mecânico da marca IKA, modelo RW 20, com leitor digital de velocidade de rotação, sendo todas as amostras produzidas em triplicata. O aparato experimental é demonstrado na Figura 9, abaixo:

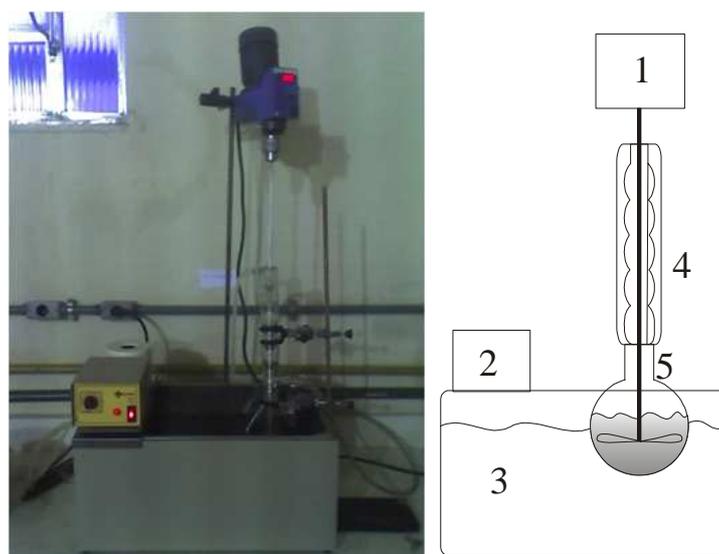


Figura 9 – Aparato Experimental.

- 1- Agitador Mecânico; 2- Controlador de Temperatura;
3- Banho térmico; 4- Condensador de Refluxo; 5-
Balão volumétrico.

Ao término da etapa de transesterificação, o balão foi resfriado em banho de gelo, para que se tivesse certeza do término da reação. Deu-se início à etapa de decantação do biodiesel, separando o glicerol, por diferença de densidade, e o álcool do combustível produzido, em funil de separação, durante aproximadamente 24 horas, simultaneamente foi realizada a lavagem, com solução a 10% de cloreto de potássio, separando eventuais contaminações que ainda podiam estar solubilizadas, sendo borrifada na mistura até que não fosse mais observado turvamento da fase aquosa, como mostrado na Figura 10.



Figura 10 – Etapa de lavagem e decantação

A fase que compreendia o biodiesel produzido, foi levado á centrífuga, a 5000rpm por 20 minutos, para realização da separação do catalisador restante, que ficava retido na parte inferior do recipiente (Figura 11), enquanto o biodiesel podia ser vertido em outro recipiente.



Figura 11 – Etapa de Centrifugação

Em sua etapa final de purificação, o biodiesel foi aquecido sob temperatura constante de aproximadamente 70°C com agitação branda em placa de aquecimento Fisatom, durante o tempo necessário, em que não se observasse mais a presença de gotículas de álcool no óleo, como mostrado na Figura 12, fazendo com que o álcool, ainda disperso no biodiesel evaporasse, sendo assim obtido o combustível purificado.



Figura 12 – Etapa de Evaporação

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo serão mostrados todos os resultados obtidos durante a pesquisa, além da comparação com os resultados obtidos em trabalhos similares pelo método convencional de produção de biodiesel, publicados pela sociedade científica.

4.1 Catalisador Zeolítico

O catalisador zeolítico utilizado foi cedido pela FCC/SA, com todas as análises de caracterização realizadas pela própria fábrica. Foram selecionadas 3 (três) amostras de catalisadores zeolíticos, ácidos, na sua forma protônica HY com características físico-químicas diferentes, sendo que somente um foi escolhido para a realização deste estudo da reação de transesterificação, em função de sua maior atividade catalítica.

A escolha do catalisador se baseou na comparação de suas características físico-químicas realizadas pela análise textural dos catalisadores sólidos que permite avaliar a área específica (área externa + área de microporos), o volume poroso e a distribuição dos diâmetros dos poros (ASAP) e pela análise da composição química global das amostras dos catalisadores através da técnica de Fluorescência de Raio X (FRX), sendo observados, como características principais, a acidez, a área específica e o volume de microporos. A acidez está diretamente relacionada ao teor de terras raras (RE), à disponibilidade dos sítios ácidos, devido a elevada área específica do catalisador e com o volume de microporos. A partir da avaliação dos resultados das análises, o catalisador escolhido foi o PROD2535, por ter apresentado os melhores resultados referentes aos Testes de Microatividade (MAT), realizados para o craqueamento de uma amostra de gasóleo, em comparação com as outras amostras, como pode ser observado na Tabela 4.

Tabela 4 – Características Físico-Químicas dos Catalisadores Zeolíticos

Catalisadores	Análises Físicas			Análises Químicas							
	A.E (m ² /g)	MSA (m ² /g)	MiPV (ml/g)	Al ₂ O ₃ (%p)	Na (%p)	Fe (%p)	RE ₂ O ₃ (%p)	SiO ₂ (%p)	P ₂ O ₅ (%p)	Ti (%p)	MAT (%p)
PROD2535	424	152	0,13	40	0,4	0,24	2,4	55,4	0,94	0,16	77
PROD1163	76	20	0,026	22,7	0,02	0,64	0	60,8	14,16	0,54	64
PROD2031	243	154	0,04	59,5	0,44	0,59	2,63	35,7	0,14	0,32	71

A.E. – Área Específica; MAS – Área dos Mesoporos; MiPV – Volume dos Microporos; MAT – Conversão obtida através do teste de Microatividade.

4.2 Óleo de Soja

O óleo de soja empregado foi comprado em supermercado da região, marca Clarion® e analisado para a determinação de sua composição química em ácidos graxos pelo Laboratório de Análises de Alimentos e Bebidas (LAAB), localizado no Departamento de Engenharia de Alimentos da UFRRJ, sendo as análises de viscosidade e de índice de ésteres, realizados nos Laboratórios do Departamento de Engenharia Química da UFRRJ. Sua composição e suas características físico-químicas são apresentadas nas Tabelas 5 e 6, respectivamente. Este tipo de óleo foi escolhido por, além de ser a principal matéria-prima mundial na produção de biodiesel, apresentar elevada concentração de compostos insaturados e poliinsaturados, acima de 80% do total, pela presença de ácido oleico, linoleico, principalmente, o que contribui para um aumento na conversão e em um produto com melhores características físicas (SUAREZ *et al.*, 2004).

Tabela 5 – Composição em Ácidos Graxos do Óleo Vegetal

Ácidos Graxos	Estrutura	%v/v
Ácido Palmítico	C16:0	11,89
Ácido Estearico	C18:0	3,45
Ácido Oleico	C18:1	24,59
Ácido Linoleico	C18:2	54,86
Ácido Linolênico	C18:3	4,3
Ácido Araquídico	C20:0	0,38
Ácido Heneicosanoico	C21:0	0,53

Conforme apresentado na Tabela 6, todas as características físico-químicas, do óleo de soja escolhido, estão dentro do padrão determinado de acordo com as normas da ANVISA, publicados na Resolução nº 482, de 23 de setembro de 1999 (ANVISA, 1999), servindo para o consumo como óleo comestível. A sua baixa acidez (0,07 mgKOH/g óleo) e teor de água (0,4%p/p) conferem a este características que são adequadas para ser utilizado como matéria prima para produção convencional de biodiesel, com catalisadores básicos, de acordo com o demonstrado por MA e HANNA (1999).

Tabela 6 – Características Físico-Químicas do Óleo Vegetal

Característica Físico-Química	Valores
Viscosidade a 40°C (mPa.s)	38,2
Índice de Acidez (mg KOH/g)	0,07
Índice de Iodo (gI ₂ /100g)	127,42
Índice de Refração (25°C)	1,47
Teor de água (%p/p)	0,4
Índice de Ésteres (mg KOH/g)	189,71

4.3 Atividade Catalítica do catalisador zeolítico empregado

Os resultados apresentados são para reações de transesterificação conduzidas a uma razão molar de 1:8 óleo:etanol, em 2 horas de reação, condições similares às utilizadas na transesterificação convencional utilizando-se de catalisadores homogêneos básicos, e agitação de 150rpm, escolhida devido à observação de mistura ineficiente do catalisador em rotações elevadas.

Como método de observação da conversão do óleo de soja em biodiesel, escolheu-se a medida da viscosidade do produto final, comparando com o valor de viscosidade esperado para o biodiesel produzido a partir dessa matéria-prima, pois, de acordo com o estudo realizado por ELLIS (2008) a diminuição da viscosidade do produto da reação está diretamente ligada ao aumento da concentração de ésteres alquílicos no meio reacional.

Em um estudo de DEMIRBAS (2007), existe uma correlação, obtida através da análise de regressão linear, entre a viscosidade, a densidade o ponto de fulgor e a medida do calor máximo de queima do biodiesel produzido. O calor máximo de queima é obtido experimentalmente pela combustão completa de uma quantidade conhecida do biodiesel ou óleo vegetal, em condições de queima cuidadosamente escolhidas.

Para efeito de confirmação da conversão em biodiesel, utilizou-se o teste do índice de ésteres presentes na amostra, comparando a presença destes no óleo de soja antes e após a reação de transesterificação. Todas as amostras e análises foram produzidas ou realizadas em triplicata.

A transesterificação do óleo foi realizada variando a concentração de catalisador de 0,25 a 8%p/p em relação à quantidade de óleo e nas temperaturas de 60, 80, 100 e 110°C. Os valores obtidos para viscosidade e índice de ésteres são mostrados nas

Tabelas 7 e 8. Observou-se que a variação de viscosidade entre as amostras obtidas e a viscosidade do óleo de soja (38,92mPa.s a 40 °C) foi muito pequena, em torno de 6 mPa.s, o que está ainda muito distante da viscosidade esperada do biodiesel produzido, que seria na faixa de 3 a 6 mPa.s, de acordo com o que é determinado na Resolução n°7 da ANP, ou seja, uma variação, esperada, próxima a 34 mPa.s, o que evidencia uma pequena conversão em ésteres etílicos. Observou-se também que a viscosidade não se alterou com a quantidade de catalisador (Figura 13).

Tabela 7 – Variação da Viscosidade do Biodiesel com a Temperatura e Quantidade de Catalisador.

		Viscosidade (mPa.s a 40 °C)			
Amostra	% cat / T(°C)	60	80	100	110
A	0,25	31,99	32,62	33,05	33,24
B	0,5	31,75	32,42	31,70	33,53
C	1	32,28	33,43	33,00	34,03

razão molar óleo:etanol de 1:8, 2 horas de reação, agitação 150rpm.

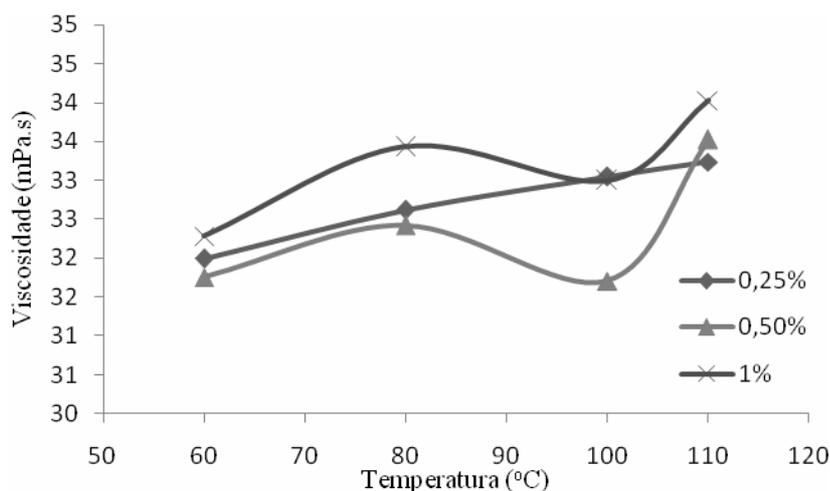


Figura 13 – Variação da Viscosidade com a Temperatura e Quantidade de Catalisador

Ao se avaliar o índice de ésteres como confirmação da baixa conversão (Tabela 8 e Figura 14), observou-se que a variação do índice de ésteres para o óleo de soja (189,70 mgKOH/g amostra) e do biodiesel produzido, também foi pequena, na faixa de 6 a 10mg KOH/g de amostra, o que era esperado devido à pequena variação da viscosidade determinada anteriormente.

Os índices de ésteres não variam com a temperatura, mas, com o aumento da quantidade de catalisador, eles têm um leve acréscimo, o que pode caracterizar um aumento na conversão, mesmo assim desprezível.

Tabela 8 – Variação do Índice de Ésteres com a Temperatura e Quantidade de Catalisador.

		Teor de Ésteres (mg KOH/g óleo)			
Amostra	%cat / T(°C)	60	80	100	110
A	0,25	194,19	194,09	194,47	193,65
B	0,5	196,87	199,10	194,50	195,11
C	1	198,17	199,02	199,80	199,56

razão molar óleo:etanol de 1:8, 2 horas de reação, agitação de 150rpm.

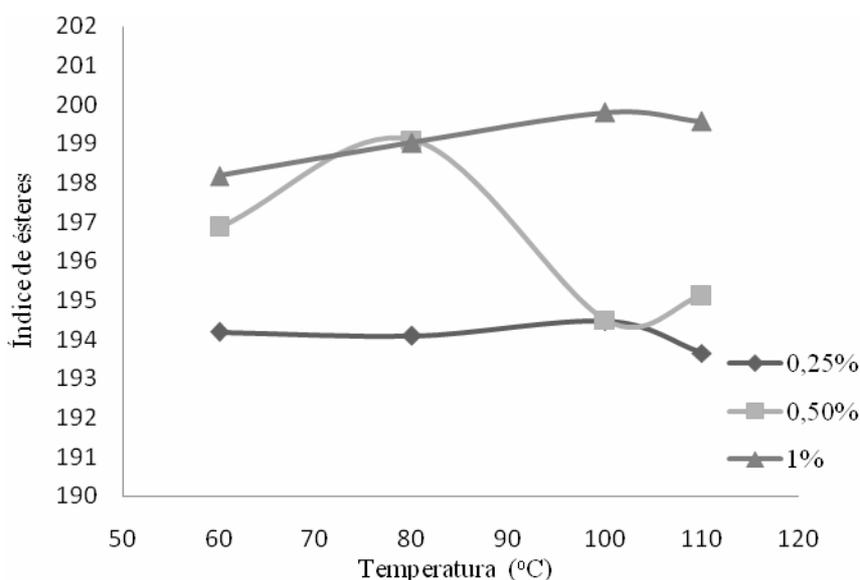


Figura 14 – Variação do Índice de Ésteres com a Temperatura e Quantidade de Catalisador

Observa-se que para a viscosidade tanto a quantidade de catalisador, quanto a temperatura não exercem influência sobre o seu valor final e, para a confirmação disto foram avaliadas concentrações maiores de catalisador, de 2 a 8%p/p, nas mesmas condições operacionais anteriores, conforme mostrado na Tabela 9. Sendo observado que a variação entre as viscosidades também é desprezível.

Tabela 9 – Variação da Viscosidade com a Quantidade de Catalisador

Amostra	Viscosidade (mPa.s)	
	%cat / T(°C)	60
A	0,25	31,99
B	0,5	31,75
C	1	32,28
D	2	31,88
E	4	32,46
F	6	32,87
G	8	31,41

Foram encontrados poucos estudos científicos do uso de zeólitas Y ácidas, modificadas pela impregnação de Terras Raras, na transesterificação de óleos vegetais ou gorduras animais para a produção de combustíveis de fontes renováveis, o biodiesel.

O uso de zeólitas Y, na sua forma protônica HY e, também, com amostras modificadas com impregnação de Terras Raras, além de outros tipos de catalisadores, foi avaliado por SASIDHARAN e KUMAR em 2004, na transesterificação de Beta Aceto Ésteres, com diversos alcoóis, para a formação de ésteres. A reação foi realizada pela reação de 10mmol de Beta Aceto Éster com 10mmol de álcool, na presença de 20% de catalisador e de hexano como co-solvente sob temperatura de 110°C, em 10 horas de reação. As conversões obtidas para a zeólita HY e para a zeólita modificada foram, respectivamente de 85% e 40%. Observa-se que para a zeólita impregnada com Terras Raras a transesterificação não se mostra efetiva, corroborando com os resultados experimentais obtidos nesta dissertação.

De acordo com as condições experimentais utilizadas (60 a 110°C) para a reação de transesterificação do óleo de soja com o catalisador zeolítico selecionado, devido, principalmente, ao incremento dos sítios ácidos na superfície do catalisador pela presença de terras raras, era esperada a conversão dos triglicerídeos em ésteres alquílicos (biodiesel), o que não foi observado. Condições mais severas de temperatura, mais próximas ao ponto de ebulição do óleo de soja (~299 °C), não foram testadas, uma vez que uma elevada decomposição de metanol e deo etanol a CO e H₂ já foi observada por MACHADO JÚNIOR (1997) sobre catalisadores zeolíticos, fazendo com que este agente de transesterificação se tornasse menos disponíveis no meio reacional podendo reduzir, ainda mais, a conversão dos triglicerídeos a biodiesel.

Os cálculos de ponto de fulgor e de calor máximo de combustão, utilizando as equações de DEMIRBAS (2007), não puderam ser realizados, já que estas só podem ser utilizadas quando os dados de viscosidade são medidos para o combustível puro, ou seja, ocorrendo a conversão total do óleo em ésteres alquílicos, o que, de acordo com os valores obtidos para a viscosidade e índice de ésteres, não acontece.

A esterificação de ácido oleico, com o catalisador zeolítico, foi avaliada, se utilizando como parâmetros de reação, temperatura de 110°C, 1% de catalisador, razão molar de 8:1 de ácido graxo:álcool, agitação de 150 rpm e 2 horas de reação, sendo obtida como conversão máxima em éster etílico em torno de 25%. A acidez inicial e final do ácido oleico foi obtida pela titulação com hidróxido de sódio, pelo método descrito anteriormente, e a conversão do ácido em éster calculada pela Equação 7:

$$\% \text{Conversão} = \frac{(\text{Acidez Inicial} - \text{Acidez Final})}{\text{Acidez Inicial}} * 100 \quad (7)$$

O uso de zeólitas Y na esterificação de ácido oleico foi estudada por MARCHETTI & ERRAZU (2008b). As zeólitas NaY e USY impregnadas com óxidos de vanádio, catalisadores heterogêneos ácidos, foram utilizadas na esterificação de ácido oleico, além de outros tipos de catalisadores. A zeólita USY, mais ácida, obteve conversão de 25% e a NaY 22%, em 120 minutos de reação, com 2,6% de catalisador, razão molar de ácido:óleo de 1:6 e temperatura de 55°C. Corroborando com o valor de conversão do ácido linoleico obtido no estudo.

5. CONCLUSÕES

Diante dos resultados obtidos chegou-se às seguintes conclusões:

- Para a transesterificação de óleo de soja, o catalisador zeolítico PROD2535, não se mostrou efetivo, não conseguindo alcançar resultados de viscosidade dentro do esperado, de acordo com os valores da Resolução N^o7, na faixa de 3 a 6 mPa.s.
- Resultados de teor de ésteres não significativos para as amostras produzidas, em média 195mg de KOH/g de amostra, enquanto a do óleo de soja é de 189,70mg de KOH/g de óleo. Para todos os resultados obtidos não houve alteração para as diferentes temperaturas e quantidades de catalisador utilizados.
- Na esterificação do ácido oléico, o catalisador também não obteve bons resultados, conseguindo reduzir o índice de acidez em apenas 25%, resultado não expressivo, diante do esperado, que é acima de 90%.
- A baixa atividade do catalisador se deu, provavelmente, devido às brandas condições operacionais de temperatura e pressão, do processo de produção de biodiesel, realizadas neste dissertação, uma vez que o catalisador é produzido para ser utilizado no processo de craqueamento catalítico do gasóleo, em condições do processo muito mais agressivas do que as utilizadas nestes experimentos (acima de 500 °C de temperatura).

6. SUGESTÕES

Diante dos resultados encontrados, são propostas as seguintes sugestões para trabalhos futuros:

- Testar como catalisador a zeólita HY, nas condições operacionais utilizadas nesta Dissertação;
- Utilizar zeólitas Y modificados com metais alcalinos para avaliar a influência da redução da acidez na conversão de triglicerídeos em biodiesel;
- Utilizar radiação de microondas no processo anteriormente estudado para avaliar a conversão de triglicerídeos em biodiesel.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AKIN, A. N.; YAGIZ, F.; KAZAN, D. *Biodiesel Production from Waste Oils by Using Lipase Immobilized on Hydrotalcite and Zeolites*. Chemical Engineering Journal, v. 134, p. 262–267, 2007.

AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY (AOCS). *Official Methods and Recommended Practices*. 4. ed., v. 3, Champaign, 1993.

ANWAR, F.; RASHID, U. *Production of Biodiesel through Optimized Alkaline-catalyzed Transesterification of Rapeseed Oil*. Fuel v. 87, p. 265–273, 2008.

ARACIL, J.; BOUAID, A.; MARTINEZ, M. *A Comparative Study of the Production of Ethyl Esters from vegetable Oils as a Biodiesel Fuel Optimization by Factorial Design*. Chemical Engineering Journal, v. 134, p. 93-99, 2007.

BASHA, S. A.; GOPAL, K. R.; JEBARA, S. *A Review on Biodiesel Production, Combustion, Emissions and Performance*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 13, p. 1628-1634, 2009.

BHATTI, H. N.; HANIF, M. A.; QASIM, M.; REHMAN, A. *Biodiesel Production from Waste Tallow*. Fuel, v. 87, p. 2961-2966, 2008.

BOURNAY, L.; CASANAVE, D.; DELFORT, B.; HILLION, G.; CHODORGE, J. A. *New Heterogeneous Process for Biodiesel Production: A Way to Improve the Quality and the Value of the Crude Glycerin Produced by Biodiesel Plants*. Catalysis Today, v. 106, p. 190-192, 2005.

BRASIL. Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005. Dispõe sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira; altera as Leis nos 9.478, de 6 de agosto de 1997, 9.847, de 26 de outubro de 1999 e 10.636, de 30 de dezembro de 2002; e dá outras providências. _____

BRASIL. Portal da Associação das Indústrias de Óleos Vegetais (ABIOVE). Disponível em <http://www.abiove.com.br/estatistica_br_0809.html>. Acesso em agosto de 2009.

BRASIL. Portal da Revista BiodieselBR. Disponível em <<http://www.biodieselbr.com/plantas/oleaginosas.html>>. Acesso em julho de 2009.

BRASIL. Portal da TecBio. Disponível em <http://www.tecbio.com.br/Site/Biodiesel_SituacaoAtual.html>. Acesso em agosto de 2009.

BRASIL. Portal do Biodiesel. Disponível em <<http://www.biodiesel.gov.br>>. Acesso em julho 2009.

BRASIL. Portal do Ministério da Agricultura. Disponível em <<http://www.agricultura.gov.br>>. Acesso em julho de 2009.

BRASIL. Resolução ANP nº7, de 19 de março de 2008. Estabelece a especificação do biodiesel a ser comercializado pelos diversos agentes econômicos autorizados em todo o território nacional. _____

BRECK, D.W., *Zeolite Molecular Sieves - Structure, Chemistry and Uses*. Malabar, Flórida: Robert E. Kriger Publishing Co., 1974.

CHADHA, A.; KARMEE, S. K.; *Preparation of Biodiesel from Crude Oil of Pongamia pinnata*. Bioresource Technology. v. 96, p. 1425–1429, 2005.

CHONGKHONG, S.; TONGURAI, C.; CHETPATTANANONDH, P.; BUNYAKAN, C. *Biodiesel Production by Esterification of Palm Fatty Acid Distillate*. Biomass & Bioenergy, v. 31, p. 563-568, 2007.

CHUNG, K.; CHANG, D.; PARK, B. *Removal of Free Fatty Acid in Waste Frying Oil by Esterification with Methanol on Zeolite Catalysts*. Bioresource Technology, v. 99, p. 7438-7443, 2008.

CORREIA, M. J. N.; FELIZARDO, P.; RAPOSO, I.; MENDES, J. F.; BERKEMEIER, R.; BORDADO, J. M. *Production of Biodiesel from Waste Frying Oils*. Waste Management, v. 26, p. 487-494, 2006.

DEMIRBAS, A. *Relationships Derived from Physical Properties of Vegetable Oil and Biodiesel Fuels*. Fuel, v. 87, p. 1743-1748, 2007.

ELLIS, N.; GUAN, F.; CHEN, F.; POON, C. *Monitoring Biodiesel Production (Transesterification) Using in situ Viscometer*. Chemical Engineering Journal, v. 138, p. 200-206, 2008.

FUKUDA, H.; KONDO, A.; NODA, H. *Biodiesel Fuel Production by Transesterification of Oils*. Journal of Bioscience and Bioengineering Journal, v. 92, 405-416, 2001.

FURUTA, S.; MATSUHASHI, H.; ARATA, K. *Biodiesel Fuel Production with Solid Superacid Catalysis in Fixed Bed Reactor under Atmospheric Pressure*. Catalysis Communications v. 5, p. 721-723, 2004.

FURUTA, S.; MATSUHASHI, H.; ARATA, K. *Biodiesel Fuel Production with Amorphous-Zirconia Catalysis in Fixed Bed Reactor*. Biomass an Bioenergy, v. 30, p. 870-873, 2006.

GARCEZ, C. A. G.; VIANNA, J. N. S. *Brazilian Biodiesel Policy: Social and Environmental Considerations*. Energy v. 34, p. 645-654, 2009.

GIANETTO, G.P., *Características, Propiedades y Aplicaciones Industriales*. 1ª ed. Venezuela, 1990.

- GOODWIN JR., J. G.; LÓPEZ, D. E.; LOTERO, E. *Transesterification of Triacetin with Methanol on Solid Acid and Base Catalysts*. Applied Catalysis A: General v. 295, p. 97-105, 2005.
- GREGG, S.J.; SING, K.S.W., *Adsorption, Surface Area and Porosity*. London: Academic Press, 1980.
- HANNA, M. A.; MA, F. *Biodiesel Production: A Review*. Bioresource Technology v. 70, p. 1-15, 1999.
- HARTMAN, L. & LAGO, R.C.A. *Rapid Preparation of Fatty Acid Methyl esters from Lipids*. Laboratory Practice, v. 22, n.º. 6, p. 475-476, 1973.
- JACOBS, P.A. *Carboniogenic Activity of Zeolites*. Amsterdam: Elsevier, 1977.
- KNOTHE, G.; GERPEN, J. V.; KRAHL, J.; RAMO, L. P. *Manual do Biodiesel*. Tradução: Luiz Pereira Ramos. São Paulo: Edgar Blücher. 2006. 337 p.
- KNOTHE, G.; STEIDLEY, K. R. *Kinematic Viscosity of Biodiesel Fuel Components and Related Compounds. Influence of Compound Structure and Comparison to Petrodiesel Fuel Components*. Fuel, v. 84, p. 1059-1065, 2005.
- KOKOTAILO, G. T.; SCHLENKER, J. L.; DWYER, F. G.; VALYOCSEK, E. W. *The Framework Topology of ZSM-22: A High Silica Zeolite*. Zeolites, v. 5, p. 349-351, 1985.
- LEE, K. T.; KANSEDO, J.; BATHIA, S. *Biodiesel Production from Palm Oil Via Heterogeneous Transesterification*. Biomass na Bioenergy, v. 33, p. 271-276, 2009.
- 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.
- MACHADO JÚNIOR, H. F. *Alquilação do Tolueno pelo Metanol sobre Zeólitas Modificadas com Cátions Alcalinos e Alpon's*, D.Sc. Thesis, PPGQ/ICE/UFRRJ, Seropedica, Brasil 1997.
- MARCHETTI, J. M.; ERRAZU, A. F. *Esterification of Free Fatty Acids Using Sulfuric Acid as Catalyst in the Presence of Triglycerides*. Biomass and Bioenergy, v. 32, p. 892-895, 2008a.
- MARCHETTI, J. M.; ERRAZU, A. F. *Comparison of Different Heterogeneous Catalysts and Different Alcohols for the Esterification Reaction of Oleic Acid*. Fuel, v. 87, p. 3477-3480, 2008b.
- MARCHETTI, J. M.; MIGUEL, V. U.; ERRAZU, A. F. *Heterogeneous Esterification of Oil with High Amount of Free Fatty Acids*. Fuel, v. 86, p. 906-910, 2006.

MORETTO, E.; FETT, R. **Definição de óleos e Gorduras tecnologia de óleos e gorduras vegetais na indústria de alimentos**. São Paulo: Varela, 1998. 144 p.

MUTHUKUMAR, K.; RANGANATHAN, S. V.; NARASIMHAN, S. L. *An Overview of Enzymatic Production of Biodiesel*. Bioresource Technology, v. 99, p. 3975-3981, 2008.

NOUREDDINI, H.; MUNIYAPPA, P. R.; BRAMMER, S. C. *Improved Conversion of Plant Oils and Animal Fats into Biodiesel and Co-Product*. Bioresource and Technology v.567, p. 19-24, 1996.

OKTAR, N.; ÖZBAY, N.;TAPAN, N. A. *Esterification of Free Fatty Acids in Waste Cooking Oils (WCO): Role of Ion-Exchange Resins*. Fuel, v. 87, p. 1789-1798, 2008.

ONO, Y.; BABA, T. *Selective Reactions Over Solid Base Catalysts*. Catalysis Today, v.38, p. 321-337, 1997.

PARENTE, E. J. S. *Biodiesel: Uma Aventura Tecnológica num País Engraçado* 1. ed. Fortaleza: Unigráfica. 2003. 66 p.

PEROT, G.; GUISET, M. *Advantages and Disadvantages of Zeolites as Catalysts in Organic Chemistry*. Journal of Molecular Catalysis, v. 61, p. 173-196, 1990.

PHAN, A. N.; PHAN, T. M. *Biodiesel Production from Waste Cooking Oils*. Fuel, v. 87, p. 3490-3496, 2008.

RAHEMAN, H.; GHADGE, S. V. *Biodiesel Production from Mahua (Mahua indica) Oil having High Free Fatty Acids*. Biomass & Bioenergy, v. 28, p. 601-605, 2005.

RAMADHAS, A. S.; JAYARAJ, S.; MURALEEDHARAN, C. *Biodiesel Production from High FFA Rubber Seed Oil*. Fuel, v. 84, p. 335-340, 2004.

RATNASAMY, P.; SREEPRASANTH, P. S.; SRINIVAS, D. *Hydrophobic, Solid Acid Catalysts for Production of Biofuels and Lubricants*. Applied Catalysis A: General, v. 314, p. 148-159, 2006.

SANTACESARIA, E.; DI SERIO, M.; COZZOLINO, M. TESSER, R.; PATRONO, P.; PINZARI, F.; BONELLI, B. *Vanadyl Phosphate Catalysts in Biodiesel Production*. Applied Catalysis A: General, v. 320, p. 1-7, 2007a.

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

SASIDHARAN, M.; KUMAR, R. *Transesterification Over Various Zeolites Under Liquid-Phase Conditions*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, v. 210, p. 93-98, 2004.

SCHWAB, A. W., BAGBY, M. O., FREEDMAN, B. *Preparation of Diesel Fuels from Vegetable Oils*. Fuel v. 66, p. 1372-1378, 1987.

SHANKS, B. H.; MBARAKA, I. K.; MCGUIRE, K. J. *Acidic Mesoporous Silica for the Catalytic Conversion of Fatty Acids in Beef Tallow*. Industrial & Engineering Chemistry Research, v. 45, p. 3022-3028, 2006.

SHU, Q.; YANG, B.; YUAN, H.; QING, S. ZHU, G. *Synthesis of Biodiesel from Soybean Oil and Methanol Catalyzed by Zeolite Beta Modified with La⁺³*. Catalysis Communications, v. 8, p. 2158-2164, 2007.

SUAREZ, P. A. Z.; ABREU, F. R. A.; LIMA, D. G.; HAMÚ, E. H. WOLF, C. *Utilization of Metal Complexes as Catalysts in the Transesterification of Brazilian Vegetable Oils with Different Alcohols*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, v. 209, p. 29-33, 2004.

SUAREZ, P. A. Z.; MENEGHETTI, S. M. P. *70º Aniversário do Biodiesel em 2007: Evolução Histórica e Situação Atual no Brasil*. Química Nova v.30 n°8, p. 2068-2071, 2007a.

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

SZOSTAK, R., *Molecular Sieves - Principles of Synthesis and Identification*. 1ª ed. New York: Van Nostrand Reinhold, 1989.

VITAL, J.; GUERREIRO, L.; CASTANHEIRO, J. E.; FONSECA, I. M.; MARTIN-ARANDA, R. M.; RAMOS, A. M. *Transesterification of Soybean Oil over Sulfonic Acid Functionalised Polymer Membranes*. Catalysis Today, v. 118, p. 166-171, 2006.

WANG, J.; PENG, B; SHU, Q.;WANG G.; WANG, D.; HAN, M. *Biodiesel Production from Waste Oil Feedstocks by Solid Acid Catalysis*. Process Safety and Environment Protection, v. 86, p. 441-447, 2008.

WANG, Y.; OU, S.; LIU, P.; XUE, F.; TANG, S. *Comparison of Two Different Processes to Synthesize Biodiesel by Waste Cooking Oil*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, v. 252, p. 107-112, 2006.

WILSON, K.; NARASIMHARAO, K.; BROWN, D. R.; LEE, A. F.; NEWMAN, A. D.; SIRIL, P. F.; TAVENER, S. J. *Structure-activity relations in Cs-doped Heteropolyacid Catalysts for Biodiesel Production*. Journal of Catalysis, v. 248, p. 226-234, 2007.

XIE, W.; HUANG, X.; LI, H. *Soybean Oil Methyl Esters Preparation Using NaX Zeolites Loaded with KOH as a Heterogeneous Catalyst*. Bioresource Technology, v. 98, p. 936-939, 2007.

YAUGAN, D. E. W. *The Synthesis and Manufacture of Zeolites*. Chemistry Engineering Progress, p.25-31, 1988.

ZANIN, M. G.; SANTANA, C. C.; BON, E. P. S.; GIORDANO, R. C. L.; MORAES, F. F.; ANDRIETA S. R.; CARVALHO NETO, C. C.; MACEDO, I. C.; LAHR FILHO, D.; RAMOS, L. P.; FONTANA, J. D. *Brazilian Bioethanol Program*. Biotechnology and Applied Biochemistry v. 84-86, p. 1147-1161, 2000.

ZHANG, Y.; DUBE M. A.; MCLEAN, D. D.; KATES, M. *Biodiesel Production from Waste Cooking Oil: 2. Economic Assessment and Sensitivity Analysis*. Bioresource Technology, v. 90, p. 229-240, 2003.

ZONGQIANG, M.; HUAPING, Z.; ZONGBIN, W.; YUANXIONG, C.; PING, Z.; SHIJE, D.; XIAOHUA, L. *Preparation of Biodiesel Catalyzed by Solid Super Base of Calcium Oxide and Its Refining Process*. Chinese Journal of Catalysis, v. 27, p. 391-396, 2006.