

UFRRJ

INSTITUTO DE TECNOLOGIA

**CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
QUÍMICA**

DISSERTAÇÃO

**PRODUÇÃO DE BIODIESEL PELA TRANSESTERIFICAÇÃO
ALCALINA HOMOGÊNEA DO ÓLEO DE SOJA COM METANOL
UTILIZANDO IRRADIAÇÃO DE MICROONDAS**

AGUSTINHO AMANCIO DA SILVA FILHO

2009



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

PRODUÇÃO DE BIODIESEL PELA TRANSESTERIFICAÇÃO
ALCALINA HOMOGÊNEA DO ÓLEO DE SOJA COM METANOL
UTILIZANDO IRRADIAÇÃO DE MICROONDAS

AGUSTINHO AMANCIO DA SILVA FILHO

Sob a Orientação do Professor
Dr^o PhD Hélio Fernandes Machado Júnior

e Co-orientação da Professora
Dr^a Marisa Fernandes Mendes

Dissertação submetida como
requisito parcial para obtenção do
grau de **Mestre em Ciência** em
Engenharia Química, Área de
concentração em Tecnologia Química

Seropédica, RJ
Outubro de 2009

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

AGUSTINHO AMANCIO DA SILVA FILHO

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 xx/xx/2009

Prof.º Hélio Fernandes Machado Júnior (Dr.º / Departamento de Engenharia Química/IT/UFRRJ)
(Orientador e Presidente)

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

Prof. Fernando Luiz Pellegrini Pessoa (Dr / Departamento de Engenharia Química/EQ/UFRRJ)

*Dedico esse trabalho
a minha família, em
especial ao meu pai
(in memoriam) e a
minha filha, e a
todos os amigos.*

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, porque sem ele nada seria possível.

A toda minha família, pelo apoio e incentivo, em especial ao meu pai, que durante a sua permanência entre nós sempre foi o meu melhor amigo e a minha mais nova força para superar todos os obstáculos, a luz e a alegria que entrou na minha vida com a chegada da minha filha.

Ao Prof^o. PhD Hélio Fernandes Machado Júnior, pela orientação, paciência e principalmente pela amizade construída, iniciada ainda na graduação e consolidada ao longo deste trabalho.

A Prof^a. Dr^a Marisa Fernandes Mendes pela co-orientação, paciência e por toda a dedicação proporcionada a este trabalho.

À Banca examinadora, Professor Fernando Luiz Pellegrini Pessoa, pelas correções e sugestões para melhoria deste trabalho.

Ao colega do mestrado e grande amigo Rômulo, sem nenhuma dúvida uma das maiores conquistas durante todo processo de graduação e posteriormente de pós-graduação foi o fortalecimento da nossa amizade.

A amiga de faculdade e trabalho Claudia Tavares, por todo apoio e incentivo.

A colega do mestrado Bruna, por toda ajuda e paciência, a sua ajuda foi primordial para a realização deste trabalho.

Aos amigos do mestrado, Cristiane, Adriana, Cristiano, Eduardo e Frederico.

Ao coordenador do Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Prof^o. Dr^o. Paulo Jansen de Oliveira.

A Prof^o. Dr^a Dilma Alves Costa por todo o apoio e incentivo.

A Prof^a. Dr^a Claudia Mirian Scheid, pela ajuda nas análises que foram realizadas no laboratório de sua coordenação.

Ao Prof^o. Dr^o Lindoval, pelo acesso e análises realizadas no laboratório de sua coordenação e ao amigo Ormino pela grande ajuda.

A Prof^o. Dr^a Dilma Alves Costa e ao Prof^o Dr^o Paulo Jansen, pelo acesso e análises realizadas no laboratório coordenado por eles.

A todo o corpo técnico, administrativo e serviços gerais do Departamento de Engenharia Química da UFRRJ que sempre ajudaram para a realização deste trabalho.

Ao Departamento de Engenharia de Alimentos, pela ajuda nas análises realizadas.

A FAPERJ, pelo apoio financeiro.

A CAPES, pela bolsa concedida.

Ao Fábio técnico vidreiro do Parque de Química (PQ), pela força e apoio prestados.

Aos colegas do Laboratório de Termodinâmica Aplicada e Biocombustíveis e do Laboratório de Processos de Separação.

À Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, pela oportunidade.

A todos os colegas de trabalho do Instituto Estadual de Ambiente (INEA), pelo companheirismo e todo o apoio prestado para a realização deste trabalho.

RESUMO

FILHO, Agostinho Amancio da Silva. **Produção de Biodiesel pela transesterificação alcalina homogênea do óleo de soja refinado com metanol com irradiação de microondas**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química, Tecnologia Química). Instituto de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2009.

A busca por fontes alternativas e renováveis de combustíveis líquidos, devido à futura escassez das reservas minerais aliado a uma nova consciência ambiental tem recebido considerável atenção nos últimos anos. Neste atual cenário, os ésteres alquílicos de ácidos graxos, derivados de óleos vegetais ou gorduras animais (biodiesel) ganham um maior destaque por ser um combustível biodegradável, não tóxico, ambientalmente correto, derivado de fontes renováveis e, principalmente, pela possibilidade de substituir, parcialmente ou completamente, o diesel de petróleo. A reação química que transforma ésteres de cadeia longa em mono alquil ésteres é denominada reação de transesterificação. Este trabalho teve o objetivo de avaliar a influência das microondas na taxa de conversão do biodiesel a partir da reação de transesterificação alcalina homogênea. Para isso foi utilizado um equipamento de microondas doméstico sem qualquer alteração em sua estrutura. Como matéria-prima, fonte de glicerídeos, foi utilizado óleo de soja refinado, metanol como solvente e agente alquilante e como catalisador, o hidróxido de potássio (KOH).

Ainda, foi estudada a influência da concentração inicial de catalisador, nas concentrações de 0,5, 1,0 e 2,0%, em tempos de reação de 10, 20 e 30 segundos na conversão mássica e viscosidade final do biodiesel. A relação molar metanol/óleo de 6:1 e potência de 100% do equipamento de microondas foram mantidas constantes. Todas as reações foram realizadas sem o auxílio de agitação mecânica. Os melhores resultados de conversão e viscosidade para o biodiesel foram obtidos com uma concentração inicial de catalisador de 1,0% em 10 segundos de reação. A temperatura final de reação foi a temperatura de ebulição do álcool. A conversão mássica e a viscosidade obtida, para essas condições, foram de 97,08% e 10,25cSt (mm^2/s) medida a 25°C, respectivamente. A concentração de catalisador de 0,5% se mostrou insuficiente, dentro da faixa de tempo estudada, e com a concentração de 2,0% ocorreu uma grande perda do produto final.

Palavras-chave: biodiesel, microondas, transesterificação.

ABSTRACT

FILHO, Agostinho Amancio da Silva. **Biodiesel Production for the homogeneous alkaline transesterification of soybean oil with methanol refined with microwave irradiation.** Dissertation (master in chemical engineering, chemical technology). Institute of Technology, Department of Chemical Engineering, Federal Rural University of Rio de Janeiro, Seropédica, 2009.

The search for alternative and renewable sources of liquid fuels due to the scarcity of mineral reserves combined with a new environmental awareness has received considerable attention in recent years. In this current scenario alkyl esters of fatty acids derived from vegetable oils or animal fats (biodiesel) has gained greater prominence because it is a biodegradable fuel, non-toxic, environmentally friendly, derived from renewable sources and especially the possibility to replace partially or completely the diesel oil. The chemical reaction that turns esters of long chain into mono alkyl esters is called transesterification. This work had the objective to evaluate the influence of the microwaves in the rate of conversion of biodiesel from the reaction of homogeneous alkaline transesterification. For this a domestic equipment of microwaves without any alteration in its structure was used. As raw material, source of glycerides, oil of fine soy, methanol as solvent was used and agent alkylate and as catalytic, the hydroxide of potassium (KOH).

It was still studied the influence of initial concentration of catalyst, the concentrations of 0.5, 1.0 and 2.0% using the reaction times of 10, 20 and 30 seconds to evaluate the mass conversion and final viscosity of biodiesel. The molar ratio methanol/oil 6:1 and power of 100% of the microwave equipment were kept constant. All reactions were performed without the aid of mechanical agitation. The best results of conversion and viscosity for biodiesel were obtained with an initial concentration of catalyst of 1.0% in 10 seconds of reaction. The final temperature of reaction was the boiling temperature of alcohol. Conversion weight and viscosity obtained for these conditions were of 97.08% and 10.25 cSt (mm^2/s) measured at 25°C, respectively. The concentration of catalyst of 0.5% showed to be insufficient, within the time range studied, and with the concentration of 2.0% there was a great loss of the final product.

Keywords: biodiesel, microwave, transesterification

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	1
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1	BREVE HISTÓRICO.....	4
2.1.1	História do biodiesel no mundo.....	4
2.1.2	História do biodiesel no Brasil	5
2.2	O BIODIESEL	7
2.3	MATÉRIAS PRIMAS FONTES DE TRIGLICERÍDEOS.....	8
2.4	PROCESSO DE PRODUÇÃO DO BIODIESEL.....	11
2.5	TRANSESTERIFICAÇÃO ALCALINA UTILIZANDO O MÉTODO CONVENCIONAL.....	16
2.6	USO DAS MICROONDAS EM LABORATÓRIOS QUÍMICOS	32
2.7	TRANSESTERIFICAÇÃO ALCALINA UTILIZANDO AS MICROONDAS	35
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	40
3.1	MATERIAIS.....	40
3.2	METODOLOGIA EXPERIMENTAL	40
3.2.1	Preparação da solução metóxida.....	40
3.2.2	Reação de transesterificação alcalina.....	40
3.3	ANÁLISES E CARACTERIZAÇÕES	41
3.3.1	Composição Química por cromatografia gasosa.....	41
3.3.2	Índice de Iodo	41
3.3.3	Índice de Acidez	42
3.3.4	Índice de saponificação	43
3.3.5	Índice de peróxido	43
3.3.6	Índice de refração	44
3.3.7	Teor de água	44
3.3.8	Viscosidade cinemática.....	44
3.3.9	Teor de ésteres.....	45
3.3.10	Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de fourrier	45
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	46
4.1	RESULTADOS DAS ANÁLISES E CARACTERIZAÇÕES REALIZADAS PARA O ÓLEO DE SOJA.....	46
4.1.1	Determinação do índice de iodo	46
4.1.2	Determinação do índice de acidez	46
4.1.3	Determinação do índice de saponificação (IS).....	47
4.1.4	Determinação do índice de ésteres	47

4.1.5	Determinação do índice de peróxido	47
4.1.6	Determinação do índice de refração	47
4.1.7	Determinação do teor de água	47
4.1.8	Determinação da composição química do óleo de soja por cromatografia gasosa.....	48
4.1.9	Determinação da viscosidade cinemática.....	49
4.1.10	Determinação qualitativa dos constituintes do óleo de soja pela espectroscopia na região do infravermelho	50
4.2	RESULTADOS DAS ANÁLISES E CARACTERIZAÇÕES REALIZADAS COM O BIODIESEL PRODUZIDO.....	51
4.2.1	Determinação da composição química do biodiesel por cromatografia gasosa.....	51
4.2.2	Determinação da viscosidade cinemática.....	57
4.2.3	Determinação qualitativa dos constituintes do biodiesel pela espectroscopia no infravermelho	58
4.2.4	Determinação do teor de água	61
5	CONCLUSÕES.....	63
6	SUGESTÕES	64
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	65

INDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Produção e consumo total global de óleos vegetais por ano. Fonte: DEMIRBAS (2005)	11
Figura 2 - Fluxograma do processo de produção de biodiesel. Fonte: PARENTE (2003)	13
Figura 3 - Reações metanólica e etanólica. Fonte: PARENTE (2003).....	13
Figura 4 - Estequiometria da reação de transesterificação. Fonte: MARCHETTI <i>et al.</i> (2007)	16
Figura 5 - Reação de formação do Alcóxido. Fonte: MARCHETTI <i>et al.</i> (2007)	16
Figura 6 - Mecanismo da reação de transesterificação alcalina (B: base). Fonte: DEMIRBAS (2005)	17
Figura 7 - Eficiência de conversão na transesterificação do óleo de semente de seringueira. (A) Relação molar versus conversão; (B) Quantidade de catalisador versus conversão. Fonte: RAMADHAS <i>et al.</i> (2005)	22
Figura 8 - Reação de Saponificação. Fonte: LEUNG & GUO (2006)	23
Figura 9 - Influência da temperatura, concentração de catalisador e relação molar na conversão e pureza do biodiesel. Fonte: VICENTE <i>et al.</i> (2007)	26
Figura 10 - Influência da temperatura de reação, concentração de catalisador e suas interações. (A) Valores de conversão molar de biodiesel; (B) Perda de conversão molar pela saponificação dos triglicerídeos; (C) Perda de conversão pela dissolução no glicerol. Fonte: VICENTE <i>et al.</i> (2007).....	27
Figura 11 - Microondas no espectro eletromagnético. Fonte: MONTSERRAT <i>et al.</i> , (2008)	33
Figura 12 - Separação das fases de biodiesel e glicerol por gravidade	41
Figura 13 - Cromatograma do óleo de soja refinado.....	49
Figura 14 - Espectros do óleo de soja.....	50
Figura 15 - Cromatograma dos ésteres metílicos do óleo de soja, obtidos com 0,5% de KOH em 10 segundos de reação	52
Figura 16 - Cromatograma dos ésteres metílicos do óleo de soja, obtidos com 0,5% de KOH em 20 segundos de reação	52
Figura 17 - Cromatograma dos ésteres metílicos do óleo de soja, obtidos com 0,5% de KOH em 30 segundos de reação	53
Figura 18 - Cromatograma dos ésteres metílicos do óleo de soja, obtidos com 1,0% de KOH em 10 segundos de reação	53
Figura 19 - Cromatograma dos ésteres metílicos do óleo de soja, obtidos com 1,0% de KOH em 20 segundos de reação	54
Figura 20 - Cromatograma dos ésteres metílicos do óleo de soja, obtidos com 1,0% de KOH em 30 segundos de reação	54
Figura 21 - Relação da conversão mássica percentual de biodiesel com o tempo de reação. ♦ – 0,5% de catalisador; ■ – 1,0% de catalisador	56

Figura 22 -	Relação da conversão mássica percentual de glicerol com o tempo de reação. ◆ – 0,5% de catalisador; ■ – 1,0% de catalisador	56
Figura 23 -	Relação da viscosidade cinemática com o tempo de reação com 0,5% de KOH	58
Figura 24 -	Relação da viscosidade cinemática com o tempo de reação com 1,0% de KOH	58
Figura 25 -	Espectros dos ésteres metílicos com 0,5% de KOH em 10 segundos de reação	59
Figura 26 -	Espectros dos ésteres metílicos com 0,5% de KOH em 20 segundos de reação	59
Figura 27 -	Espectros dos ésteres metílicos com 0,5% de KOH em 30 segundos de reação	60
Figura 28 -	Espectros dos ésteres metílicos com 1,0% de KOH em 10 segundos de reação	60
Figura 29 -	Espectros dos ésteres metílicos com 1,0% de KOH em 20 segundos de reação	61
Figura 30 -	Espectros dos ésteres metílicos com 1,0% de KOH em 30 segundos de reação	61

INDICE DE TABELAS

Tabela 1 - Principais oleaginosas disponíveis no Brasil (PARENTE 2003).....	9
Tabela 2 - Teor de óleo de algumas oleaginosas disponíveis em todo o território nacional	9
Tabela 3 - Consumo mundial de óleos vegetais e marinhos (milhões de toneladas). Fonte: World statistics, 1998–2004 United Soybean Board, citado por DEMIRBAS (2005)	11
Tabela 4 - Comparação das rotas metílica e etílica.....	14
Tabela 5 - Propriedades físico-químicas dos produtos da transesterificação (ZHANG 1994)	15
Tabela 6 - Pontos de derretimento dos ácidos graxos, metil éster e mono-, di- e triglicerídeos (FORMO, 1979)	15
Tabela 7 - Conversões em ésteres metílicos para os diferentes catalisadores	19
Tabela 8 - Quantidade em peso de éster e glicerol e conversão final em ésteres metílicos (DMYTRYSHYN et al., 2004).....	20
Tabela 9 - Efeito do catalisador na conversão e pureza do biodiesel.....	21
Tabela 10 - Resultados de conversão para os óleos de soja, café saudável e café defeituoso	29
Tabela 11 - Resultados de conversão obtidos dos diferentes catalisadores testados, com diferentes relações molares e concentrações de catalisador	32
Tabela 12 - Características físico-químicas do óleo de soja	48
Tabela 13 - Características físico-químicas de alguns óleos vegetais	48
Tabela 14 - Composição dos ácidos graxos presente no óleo de soja utilizado nos experimentos	49
Tabela 15 - Viscosidade cinemática do óleo de soja e do diesel comercial.....	50
Tabela 16 - Resultados dos cromatogramas dos ésteres metílicos	51
Tabela 17 - Resultados de conversão de biodiesel e glicerol obtido na reação de transesterificação alcalina do óleo de soja	56
Tabela 18 - Valores de viscosidade do óleo de soja utilizado neste estudo, diesel comercial e do biodiesel obtido pela transesterificação alcalina	57

INDICE DE EQUAÇÕES

Equação 1. Índice de iodo	42
Equação 2. Índice e acidez	42
Equação 3. Índice de saponificação	43
Equação 4. Índice de peróxido	44
Equação 5. Viscosidade cinemática	44
Equação 6. Índice de éster	45

1 INTRODUÇÃO

A busca por fontes alternativas, que substituíssem o homem como fonte de energia motora, sempre foi um grande desafio da humanidade. Inicialmente o homem foi substituído por animais (em alguns casos por força hidráulica, como em moinhos de grãos), os animais por vapor, o vapor por combustíveis fósseis nos motores de combustão interna e nos dias de hoje combustíveis que possam substituir os combustíveis fósseis, uma vez que estes estão caminhando para uma futura escassez.

O consumo de combustíveis fósseis apresenta um impacto significativo na qualidade do meio ambiente. A poluição atmosférica, as mudanças climáticas, os derrames de óleo e a geração de resíduos tóxicos também são resultados do uso e da produção desses combustíveis. Nas grandes cidades o impacto da poluição atmosférica fica mais evidente devido a uma maior queima dos combustíveis fósseis (PORTAL DO BIODIESEL, 2009).

A maior parte de toda a energia consumida no mundo é derivada do petróleo, carvão e do gás natural. Aliado a esta realidade, a uma futura escassez desses combustíveis e, mais recentemente, a um forte apelo ecológico, a preocupação em buscar novas fontes de combustíveis, principalmente os de fonte renováveis e menos poluentes, vem adquirindo suma importância (SHUCHRDDT *et al.*, 1998).

A utilização desses combustíveis deverá apresentar características que satisfaça tanto os que utilizam os motores diesel, quanto ao bem estar da população que reside principalmente nas grandes cidades e ao meio ambiente. Neste contexto, os óleos vegetais reaparecem como uma alternativa para substituição, parcial ou totalmente, o óleo diesel em motores de ignição por compressão (ENCINAR *et al.*, 1999; CANAKCI & VAN GERPEN, 2001). Visto que o primeiro relato do uso de óleos vegetais em motores do ciclo diesel foi com uma iniciativa do governo da França, no final do século XIX e teve o apoio do grande mentor desses motores, Rudolf Karl Diesel, obtendo excelentes resultados (NASCIMENTO *et al.*, 2001; KNOTHE, 2002). Nos dias atuais, a utilização direta dos óleos vegetais em motores do ciclo diesel esbarra nas características físico-químicas desses óleos. Com o intuito de minimizar os efeitos negativos, devido a utilização do óleo vegetal *in natura*, surgiram possibilidades como a diluição em diesel de petróleo, craqueamento térmico, microemulsão e principalmente a transesterificação, sendo esta última técnica a mais difundida.

A transesterificação, também conhecida como alcoólise, é a reação de óleos e gorduras com um álcool, preferencialmente de cadeia curta, para formar ésteres e glicerol (FANGRUI & MILFORD, 1999). Esta reação ocorre sem a utilização de catalisadores, mas devido aos baixos rendimentos obtidos e condições de processo desfavoráveis, o uso de catalisadores se tornou essencial. Os catalisadores podem ser ácidos (H_2SO_4 ou HCL anidro, por exemplo) ou básicos (NaOH ou KOH, por exemplo), usualmente como íon alcóxido (MORRISON & BOYD, 1973). Este processo tem sido amplamente utilizado para reduzir os altos valores de viscosidade dos óleos vegetais (MEHER *et al.*, 2006). Os álcoois mais utilizados no processo de transesterificação são o metanol e o etanol, especialmente o metanol, devido ao menor custo e a vantagens físico-químicas (maior polaridade) (FANGRUI & MILFORD, 1999).

Apesar da maior parte do biodiesel, produzido mundialmente, ser proveniente do óleo de soja, pode-se obter este produto de qualquer óleo vegetal considerado um óleo fixo ou a partir de gordura animal. Outras oleaginosas já foram estudadas como possíveis fontes de glicerídeos para a produção de biodiesel. Dentre elas destacam-se o girassol, a mamona, o milho, a colza, o babaçu, o buriti, o dendê, o amendoim, entre

outras (MA & HANNA 1999; PARENTE, 2003; PIYAPORN, *et al.*, 1996; RAMOS *et al.*, 2003). Outras matérias-primas de grande interesse são os óleos e gorduras residuais. Os óleos de fritura representam um potencial de oferta surpreendente, superando as mais otimistas expectativas. Tais óleos têm origem em determinadas indústrias de produção de alimentos, nos restaurantes comerciais e institucionais, e ainda, nas lanchonetes (PARENTE, 2003). Outra forma de obtenção de biodiesel é através das gorduras de animais (MA & HANNA, 1999). O biodiesel produzido a partir desses recursos renováveis é biodegradável e não tóxico, tem baixa emissão de poluentes, sendo vantajoso ecologicamente (KRAWCZYK, 1996). Dentre todos os biocombustíveis da atualidade, o biodiesel ganha um maior destaque, devido a possibilidade de substituição parcial ou total do diesel de petróleo (RAMOS, 1999).

A produção brasileira de biodiesel deixa clara a preferência de produtores de oleaginosas e, conseqüentemente, das indústrias de biodiesel: 80%, dos cerca de 50 milhões de litros de biodiesel produzidos em novembro de 2007 pelas usinas instaladas pelo Brasil afora, utilizaram o óleo de soja como matéria-prima, esse percentual chegou a 81% em 2009, (CNT, 2009). Os 20% restantes corresponderam à gordura animal (15%) e a outras oleaginosas, que apesar do enorme potencial, responderam por apenas 5% (www.biodieselbr, 2009).

Cerca de 90% do óleo vegetal produzido no Brasil é de soja e outros 4% provêm do algodão, as duas oleaginosas com o menor teor de óleo por unidade de peso. Portanto, excetuando a soja, a importância da produção de óleo das demais oleaginosas (mamona, dendê, girassol, pinhão manso, crambe, macaúba, canola, linhaça, gergelim, entre outras) é muito pequena, apesar de apresentarem teores de óleo mais elevados (30 a 50%, contra 18 a 20% da soja) (www.biodieselbr, 2009).

O principal interesse no cultivo da soja está associado a crescente demanda por mais farelo protéico, produtores de carne, ovos e leite, o óleo aparece como um subproduto da soja. Além disso, a razão por que a soja responde pela maior parcela do óleo vegetal brasileiro tem outras causas; A soja tem uma cadeia produtiva bem estruturada, conta com tecnologias de produção bem definidas e modernas, existe uma ampla rede de pesquisa, é um cultivo tradicional e adaptado para produzir com igual eficiência em todo o território nacional, oferece rápido retorno do investimento: ciclo de 4 a 5 meses, é dos produtos mais fáceis para comercializar, porque são poucos os produtores mundiais (EUA, Brasil, Argentina, China, Índia e Paraguai), pouquíssimos os exportadores (EUA, Brasil, Argentina e Paraguai), mas muitíssimos os compradores (todos os países), resultando em garantia de comercialização a preços sempre compensadores, a soja pode ser armazenada por longos períodos, aguardando a melhor oportunidade para comercialização, o biodiesel feito com óleo de soja não apresenta qualquer restrição para consumo em climas quentes ou frios, embora sua instabilidade oxidativa e seu alto índice de iodo inibam sua comercialização na Europa, é um dos óleos mais baratos: só é mais caro do que o óleo de algodão e da gordura animal, seu óleo pode ser utilizado tanto para o consumo humano, quanto para produzir biodiesel ou para usos na indústria química e, a soja produz o farelo protéico mais utilizado na formulação de rações para animais produtores de carne: responde por 69% e 94% do farelo consumido em nível mundial e em nível nacional, respectivamente (www.biodieselbr, 2009).

A substituição do diesel de petróleo necessita, para sua efetiva implantação, de grandes instalações apropriadas para o enorme volume de biodiesel a ser produzido, visto que, para somente 2% (B2) em 2008, foram necessários cerca de 800 milhões de litros por ano (MME, 2006). Levando-se em conta este problema, neste trabalho procurou-se estudar a viabilidade da aplicação do aquecimento por irradiação de

microondas para a transesterificação do óleo de soja refinado, a fim de melhorar o processo convencional, utilizado atualmente nas plantas industriais. Para isso, utilizou-se a aplicação de um forno de microondas doméstico, sem nenhuma mudança nas suas instalações e características de fábrica. O metanol anidro foi utilizado como solvente devido as suas características físico-químicas mais favoráveis e hidróxido de potássio (KOH) como catalisador.

Todos os procedimentos utilizados neste trabalho foram baseados em uma revisão na literatura dos principais autores, tanto para os processos com aquecimento convencional, quanto para os processos com aquecimento por irradiação de microondas. Também foi feita uma breve revisão sobre as microondas. Nos procedimentos experimentais foram utilizados materiais e equipamentos adequados e reagentes com alto valor de pureza, conforme literatura, para assim, obter os melhores resultados e conclusões.

Com isso, foi possível chegar a condições de reação, onde se obteve altos valores de conversão final, em curto tempo de reação e utilizando equipamentos muito menos volumosos. Liberando assim, as atuais empresas do ônus da construção de grandes instalações e contribuindo para melhoria final do processo de conversão da energia solar, contida no óleo vegetal, em energia motora.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Na revisão bibliográfica são apresentados, os aspectos históricos mundiais e nacionais, relatando todo o desenvolvimento da utilização dos óleos vegetais como combustível alternativo ao diesel, uso *in natura* e uso como fonte de glicerídeos para a produção de biodiesel, por processos homogêneos e heterogêneos, ácidos e básicos, métodos com aquecimento convencional e com aquecimento por irradiação de microondas.

2.1 BREVE HISTÓRICO

2.1.1 História do biodiesel no mundo

A utilização de óleos vegetais como fonte de energia para motores de combustão interna foi realizada há mais de cem anos. Os primeiros relatos da utilização de óleo vegetal datam do ano de 1900 em Paris, onde foi usado o óleo de amendoim. Uma iniciativa tomada pelo governo Francês e que teve o apoio de Rudolf Karll Diesel, o grande mentor desses motores (www.biodieselbr.com, 2009).

Em 1937 um belga, G. Chavane sugere o processo de produção de óleos transesterificados, pois esse processo minimizava sensivelmente os problemas encontrados na combustão dos óleos vegetais (TORRES, 2007). O uso direto de óleos vegetais como combustível foi rapidamente superado pelo uso de óleo diesel derivado de petróleo por fatores tanto econômicos quanto técnicos. Naquela época, os aspectos ambientais, que hoje privilegiam os combustíveis renováveis como o óleo vegetal, não foram considerados importantes (GAZZONI, 2009).

Durante o período da II Guerra Mundial (1939-1945), combustíveis de origem vegetal foram utilizados largamente em função do fechamento das rotas marítimas de abastecimento de petróleo. Porém com o fim da guerra e a recuperação do abastecimento de derivados de petróleo com preços acessíveis, fizeram com que a utilização desses combustíveis fosse minimizada (TORRES, 2007).

Na década de 70, mais precisamente em 1974, aconteceu a primeira grande crise do petróleo, que se originou porque os países do Oriente Médio descobriram que o petróleo era um bem não renovável e, por causa disso, iria acabar um dia. Os produtores de petróleo diminuíram a produção, elevando o preço do barril de US\$ 2,90 para US\$ 11,65 em apenas três meses (PARENTE, 2004 e GAZZONI, 2007). As vendas para os EUA e a Europa também foram embargadas devido ao apoio dado a Israel na guerra do Yom Kippur (Dia do Perdão). Ainda na década de 70, em 1979, a paralisação da produção Iraniana, consequência da revolução Islâmica liderada pelo aiatolá Khomeini, provocou o segundo grande choque do petróleo, elevando o preço médio do barril ao equivalente a US\$ 80, onde permaneceu até 1986 (www.biodieselbr.com, 2009).

Países como Argentina, Estados Unidos, Malásia, Alemanha, França e Itália já produziam biodiesel comercialmente, estimulando o desenvolvimento em escala industrial (BIODIESELBRASIL, 2009). Mas foi no início dos anos 90, que começou realmente o processo de industrialização do biodiesel na Europa. A União Européia produzia anualmente mais de 1,35 milhões de toneladas de biodiesel, em cerca de 40 unidades de produção. Isso correspondia a 90% da produção mundial de biodiesel (BIODIESELBRASIL, 2009)

Na década de 90, com a primeira guerra do golfo, que começou em agosto de 1990, os EUA perderam dois fornecedores de petróleo: Iraque e Kuwait. Com isso, o preço do barril de petróleo chegou a um patamar de US\$ 40.

Em 2007, a maior produtora e consumidora de biodiesel era a Alemanha, responsável por cerca de 42% da produção mundial (BIODIESELBRASIL, 2009). Sua produção, feita a partir da colza, produto utilizado principalmente para adubar o solo. A extração do óleo gera farelo protéico, à ração animal (BIODIESELBRASIL, 2009 e TORRES, 2007).

A França se tornou o segundo maior produtor europeu de biodiesel, porém diferente da Alemanha, o consumo é pela adição de 5% de biodiesel no óleo diesel (B5). Os óleos vegetais utilizados como matéria-prima são o de colza e o de girassol, os incentivos fiscais são parciais e a produção foi de 200 mil ton/ano (TORRES, 2007). Na Europa foi assinada, em maio de 2003, uma Diretiva pelo Parlamento Europeu, visando à substituição de combustíveis fósseis por combustíveis renováveis. A proposta foi adicionar até 5,75% em 2010 (BIODIESELBRASIL, 2009).

Os Estados Unidos desenvolveram pesquisas em função das crises do petróleo (TORRES, 2007) e dos problemas ambientais originado da queima dos combustíveis fósseis (HOLANDA, 2004), mas seu principal enfoque foi reduzir sua dependência de importação de petróleo do Oriente Médio (TORRES, 2007). A capacidade de produção foi estimada entre 208 a 210 milhões de litros por ano (HOLANDA, 2004). A porcentagem mais cogitada para utilização desses combustíveis foi de uso em ônibus urbanos, serviços postais e órgãos governamentais (TORRES, 2007).

2.1.2 História do biodiesel no Brasil

No início do século XX, o Brasil, carente de combustível para os motores diesel, utilizou mistura de etanol com os óleos vegetais. Esta alternativa foi sugerida pelo próprio diesel em 1912 (GONZALEZ *et al.*, 2000).

As primeiras referências da utilização de óleos vegetais como combustíveis datam da década de 20, após esta data as principais pesquisas foram realizadas pelo Instituto Nacional de Tecnologia – INT, no Instituto de Óleos do Ministério da Agricultura e no Instituto de Tecnologia Industrial de Minas Gerais (ITURRA, 2003; HOLANDA, 2004; BIODIESELBRASIL, 2009).

Com o passar dos anos, devido a problemas de abastecimento de combustíveis por causa das grandes guerras mundiais e das crises de petróleo, o mundo teve que recorrer aos óleos vegetais. Pode-se citar como principal causadora a segunda guerra mundial, que fez, por exemplo, com que o Brasil suspendesse a exportação do óleo de algodão nessa ocasião (KNOTHE *et al.*, 2006).

Segundo LUCENA (2004), o pioneiro do uso de biocombustíveis no Brasil foi o conde Francisco de Matarazzo nos anos 60. As indústrias Matarazzo buscavam produzir óleo através dos grãos de café. Para lavar o café de forma a retirar suas impurezas foi usado o álcool da cana de açúcar. A reação entre o álcool e o óleo de café resultou na liberação de glicerina, redundando em éster etílico, hoje conhecido como biodiesel (BIODIESELBRASIL, 2009).

Desde a década de 70, por meio do Instituto Nacional de Tecnologia – INT, do Instituto de Pesquisas Tecnológicas – IPT e da Comissão Executiva do Plano da Lavoura Cacaueira – CEPLAC, vêm sendo desenvolvidos projetos de óleos vegetais como combustíveis, com destaque para o DENDIESEL (HOLANDA, 2004). Nesta época, a Universidade Federal do Ceará – UFCE desenvolveu pesquisas com o intuito de encontrar fontes alternativas de energia. As experiências acabaram por revelar um

novo combustível originário de óleos vegetais e com propriedades semelhantes ao óleo diesel convencional, o biodiesel (HOLANDA, 2004 e BIODIESELBRASIL, 2009). Com o desenvolvimento de outras instituições de pesquisa, a Petrobrás e o Ministério da Aeronáutica, foi criado o PRODIESEL em 1980 (HOLANDA, 2004).

Na década de 80, mais precisamente, a partir de 1975, foram desenvolvidos diversos programas governamentais para a substituição dos derivados de petróleo. O programa do álcool em novembro de 1975, quando foi instituída a meta da ordem de três bilhões de litros em 1980 destinados, principalmente, para a mistura com a gasolina, foi a primeira iniciativa de grandes proporções (HOMEM DE MELO & FONSECA, 1981). Seguida pelo Programa do Xisto, Programa do Carvão Vegetal para a Siderurgia e o das Florestas Energéticas, além do Programa nacional de Conservação de Energia no Setor Industrial (VERGARA, 1981).

A crise do petróleo, juntamente com a crise do açúcar impulsionou o Pró-álcool comandado pelo professor José Walter Bautista Vidal, que era o então secretário de Tecnologia Industrial, com o auxílio de uma equipe de profundos conhecedores do setor, passaram a adaptar motores para o uso de combustíveis de origem vegetal, alternativos aos derivados do petróleo (GAZZONI, 2009). Daí surgiu o Pró-álcool, com tecnologia 100% nacional. O programa do Pró-álcool consistia em transformar energia armazenada por meio de organismos vegetais (processo de fotossíntese) em energia mecânica, forma renovável de se obter energia e, principalmente, um método que não agride o meio ambiente (GAZZONI, 2009). A chamada "crise do petróleo" de 1972 foi à mola propulsora das pesquisas realizadas na época. Embora o Pró-Álcool também tenha sido lançado em 1975, somente a partir de 1979, após o segundo choque do petróleo, o Brasil, de forma mais ousada, lançou a segunda fase do Pró-Álcool, possuindo uma meta de produção de 7,7 bilhões de litros em cinco anos. Neste mesmo ano de 1979, quase 80% da frota de veículos produzida no país eram com motores a álcool. Em 1980, o professor Expedito Parente, da Universidade Federal do Ceará, obteve a primeira patente de biodiesel (PI – 8007957) e de querosene vegetal de aviação (HOLANDA, 2004; PARENTE, 2004 e CAMARGOS, 2005).

Em 1980, foi instituído o Programa Nacional de Produção de Óleos Vegetais para Fins Energéticos – PROÓLEO (ITURRA, 2003). Nesta mesma época, foi desenvolvido e lançado o Programa Nacional de Alternativas Energéticas Renováveis de Origem Vegetal, pela Secretaria de Tecnologia Industrial do Ministério da Indústria e Comércio (STI/MIC, 1985), destinado à comprovação técnica quanto ao uso dos óleos vegetais em motores diesel.

No final da década de 90, foram realizados testes em frotas de ônibus no Brasil com biodiesel (de soja) dos EUA, doado pela American Soybean Association (ASA), que tinha como objetivo estimular seu maior concorrente a utilizar a produção local de óleo de soja como combustíveis (www.soc.if.usp.br, 2007, citado por PEREIRA, 2007).

Apenas em 1998, o órgão regulador do setor, a Agência Nacional de Petróleo (ANP), publicou a Resolução nº. 180 sobre a necessidade de realização de testes pré-aprovados para a homologação de combustíveis não especificados (IVIG, 2009).

Em outubro de 2002, o Ministério da ciência e Tecnologia – MCT lançou o Programa Brasileiro de Desenvolvimento Tecnológico do Biodiesel – PROBIODIESEL que também visava desenvolver e homologar as especificações do biodiesel, atestar a viabilidade e a competitividade técnica, econômica, social e ambiental. Neste ano, foi constituída a Rede de Pesquisa e Desenvolvimento Tecnológico PROBIODIESEL pelo MCT, constituída de representantes da academia, governo, indústria automotiva e de potenciais produtores de biodiesel (LOPES & MARVULLE, 2004).

Em julho de 2003, o Ministério de Minas e Energia – MME lançou o Programa Combustível Verde – Biodiesel, tendo sido estabelecida uma meta de produção de 1,5 milhões de toneladas de biodiesel, destinado ao mercado interno e à exportação com o objetivo de diversificar a bolsa de combustíveis, diminuindo a importação de diesel de petróleo e ainda criar emprego e renda no campo (LOPES & MARVULLE, 2004).

Em 2004, o governo federal lançou o Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PLÁ, 2002), após as resoluções 41 e 42 da ANP (ANP, 2009), onde foi instituído a obrigatoriedade de autorização deste órgão para a produção de biodiesel, e que estabelece a especificação para a comercialização de biodiesel adicionado ao óleo diesel na proporção de 2% em volume a partir de novembro de 2004 (CARDOSO *et al.*, 2009).

Em Janeiro de 2005, foi publicada no Diário Oficial da União a lei 11.097 que autorizou a introdução de biodiesel na matriz energética brasileira. No dia 13 do mesmo mês, o governo federal promulgou a lei do Biodiesel que fixou percentuais mínimos obrigatórios de adição de biodiesel ao óleo diesel comercializado aos consumidores finais, em um percentual de 2,0% de 2008 a 2012 e 5,0% até 2013 (PEREIRA, 2007).

2.2 O BIODIESEL

De modo geral, o biodiesel é definido pela National Biodiesel Board dos Estados Unidos da América como derivado mono-alquil éster de ácidos graxos com cadeia longa, proveniente de fontes renováveis, cuja utilização está associada à substituição dos combustíveis fósseis em motores de ignição por compressão (ADÃO, *et al.*, 2005). É um combustível oxigenado produzido a partir da transterificação de triacilglicerídeos, presentes em óleos vegetais e gorduras animais (ÇETINKAYA & KARAOSMANOGLU, 2004). Existem dezenas de espécies vegetais no Brasil que podem ser utilizadas, tais como: mamona, dendê (palma), girassol, babaçu, amendoim, pinhão manso e soja, dentre outras (FERRARI *et al.*, 2004).

Quimicamente, o biodiesel é definido como éster monoalquílico de ácidos graxos derivados de lipídeos de ocorrência natural e pode ser produzido, juntamente com a glicerina, pela reação de triacilgliceróis (ou triglicerídeos) com álcool, comumente o etanol ou metanol, na presença de um catalisador ácido ou básico (SCHUCHARDDT *et al.*, 1998; RAMOS, 1999; RAMOS *et al.*, 2003). A grande compatibilidade do biodiesel com o diesel convencional o caracteriza como uma alternativa capaz de atender à maior parte da frota de veículos a diesel já existente no mercado, sem qualquer necessidade de investimentos tecnológicos no desenvolvimento dos motores.

O biodiesel se insere na matriz energética brasileira como um aditivo, segundo o marco regulatório (Lei nº 11.097/2005, publicada no Diário Oficial da União em 13/01/2005), cuja evolução vai, a contar da criação desta lei, até a obrigatoriedade do uso do B5 (adição de 5% de biodiesel ao diesel), a partir de 2013 (CHRISTOFF, 2006).

Com a adição obrigatória de 2% de biodiesel ao diesel (B2) em 2008, ocorreu uma diminuição no consumo do diesel equivalente a cerca de 800 milhões de litros, gerando desta forma, uma economia de cerca de US\$ 160 milhões (MME, 2009). Além disso, essa adição promoverá a diminuição nas emissões de materiais particulados (MP), óxidos de enxofre (SOx) e de gases que contribuem para a intensificação do efeito estufa (CO₂) (GRABOSKI & McCORMICK, 1998).

Estima-se que os negócios com créditos de carbono envolvendo projetos brasileiros já movimentam algo em torno de US\$ 300 milhões por ano, em diversos

setores da economia nacional, como os da siderurgia, papel e celulose, agroindústria, reflorestamento, saneamento e recursos renováveis (CARDOSO, 2009).

Testes realizados com biodiesel (B100) proveniente de óleos vegetais novos e de fritura obtiveram uma redução de 78% na emissão de Gases do Efeito Estufa (GEE), utilizando metanol. Quando é utilizado o etanol, a redução das emissões pode chegar a um teor próximo de 100% (OLIVEIRA, 2003).

Os GEE impedem a saída da radiação do planeta, causando o denominado “efeito estufa”. É indispensável um gigantesco esforço para reduzir essa emissão, em não ocorrendo, é quase certo que o clima do planeta venha a se alterar, com aumento da ocorrência de fenômenos climáticos extremos, o que pode ter conseqüências drásticas para todos os seres vivos (PETERSON & HUSTRULID, 1998; HERRERA, 1995; SHAY, 1993).

A redução das emissões de GEE pode ser relevante, contudo os valores monetários associados a possíveis créditos de carbono ainda são baixos. Para valores de crédito entre US\$ 1 e 5/toneladas de carbono avaliado, estes valores corresponderiam a cerca de 3% do custo da produção de biodiesel (AMBIENTEBRASIL, 2009). O óleo diesel é responsável pela emissão de cerca de 2,5 tCO²/m³ (OLIVÉRIO, 2005). Segundo o *Intergovernmental Panel on Climate Change* (IPCC), com a adição de biodiesel cerca de 78% dessas emissões serão evitadas, o que corresponde a 1,7 MtCO²/ano a menos na atmosfera.

Proporcionalmente ao seu teor em uma mistura com diesel, o biodiesel (B5) promove uma redução de 0,65% nas emissões de enxofre e de material particulado, podendo chegar a 13% com o B100 (OLIVEIRA, 2001). Em contra partida, os óxidos de nitrogênio (NOx) aumentam com a utilização do biodiesel. Este gás é um dos principais precursores do ozônio troposférico.

No aspecto social, destaca-se a possibilidade de ampliação da área plantada e de geração de trabalho e renda no meio rural. Segundo o Ministério da Ciência e Tecnologia (MCT), a área plantada necessária para atender ao B2, conforme determina a Lei 11.097/2005, é estimada em 1,5 milhões de hectares. Área equivalente, em 2005, a 3,4% dos 44 milhões de hectares plantados e 1,4% dos 106 milhões de hectares não explorados e ainda disponíveis para agricultura no Brasil (RODRIGUES, 2005).

2.3 MATÉRIAS PRIMAS FONTES DE TRIGLICERÍDEOS

Apesar da maior parte do biodiesel, produzido mundialmente, ser proveniente do óleo de soja. No Brasil, atualmente cerca de 81% do biodiesel produzido é proveniente do óleo de soja (CNT, 2009). Pode-se obter este produto de qualquer óleo vegetal considerado um óleo fixo ou a partir de gordura animal. Muitas outras oleaginosas já foram estudadas como possíveis fontes de óleos vegetais para a produção de biodiesel. Dentre elas destacam-se o girassol, a mamona, o milho, a colza, o babaçu, o buriti, o dendê, o amendoim, entre outras (PARENTE, 2003; PYAPORN, *et al.*, 1996; RAMOS *et al.*, 2003)

No Brasil, os óleos vegetais mais comumente usados são os óleos de soja, milho, mamona, girassol, amendoim, algodão, palma, entre outros. A Tabela 1 apresenta as principais oleaginosas disponíveis no território nacional para a produção de biodiesel. PARENTE (2003) relacionou as oleaginosas mais abundantes por região do território nacional.

Tabela 1 - Principais oleaginosas disponíveis no Brasil (PARENTE 2003).

Região	Fontes vegetais disponíveis
Norte	Palma, babaçu
Nordeste	Babaçu, soja, mamona, algodão e coco
Centro-oeste	Soja, mamona, algodão, girassol e nabo forrageiro
Sudeste	Soja, mamona, algodão e girassol
Sul	Soja, colza, girassol, algodão e nabo forrageiro

Além da resistência a variação do clima, principalmente em países tropicais como o Brasil e a produção por hectare, o teor de óleo das sementes é um fator determinante para a viabilização da espécie como fonte de óleo vegetal para a produção de biodiesel, essa característica esta diretamente ligada ao custo benefício do processo. A Tabela 2 apresenta o teor de óleo nas sementes de algumas oleaginosas disponíveis no Brasil.

Tabela 2 - Teor de óleo de algumas oleaginosas disponíveis em todo o território nacional.

Material oleaginoso	Conteúdo de óleo (%)
Copra	66-68
Babaçu	60-65
Gergelim	50-55
Polpa de palma (dendê)	45-50
Caroço de palma	45-50
Amendoim	45-50
Colza	40-45
Girassol	35-45
Açafrão	30-35
Oliva	25-30
Algodão	18-20
Soja	18-20

Fonte: MORETTO & FETT (1998).

Segundo MA & HANNA (1999), consideráveis pesquisas com óleos vegetais têm sido realizadas para a utilização como combustível em motores diesel. Estas pesquisas incluem óleo de palma, óleo de soja, óleo de girassol, óleo de coco e óleo da semente de uva. Outras matérias-primas de grande interesse são os óleos e gorduras residuais. Os óleos de fritura representam um potencial de oferta surpreendente, superando as mais otimistas expectativas. Tais óleos têm origem em determinadas indústrias de produção de alimentos, nos restaurantes comerciais e institucionais, e ainda, nas lanchonetes (PARENTE, 2003). Outra forma de obtenção de biodiesel é através dos óleos e gorduras de animais, embora frequentemente mencionadas, não têm sido estudadas com a mesma intensidade como os óleos vegetais, apesar de possuírem estruturas químicas semelhantes às dos óleos vegetais, sendo moléculas triglicéridicas de ácidos graxos, havendo, somente, pequenas diferenças entre os ácidos graxos predominantes em óleos e gorduras. Por causa dessas diferentes propriedades naturais, alguns métodos aplicáveis para os óleos vegetais não são aplicáveis para as gorduras animais. Alguns exemplos dessas gorduras animais são os sebos bovinos, óleos de peixes, entre outros. É surpreendente o volume ofertado de sebo de animais, especialmente de bovinos, nos países produtores de carnes e couros, como é o caso do Brasil. Tais matérias-primas são

ofertadas, em quantidades substantivas, pelos curtumes e pelos abatedouros de animais de médio e grande porte (PARENTE, 2003).

Óleos de algas, bactérias e fungos também têm sido bem estudados (SHAY, 1993). Microalgas (NAGEL & LEMKE, 1990), terpenos e látex também são estudados como combustível para motores diesel (CALVIN, 1985).

Atualmente, a maior parte do biodiesel mundial é preparada a partir de óleos comestíveis e metanol, em processos que utilizam catalisadores alcalinos. Entretanto, há grandes quantidades de óleos e gorduras de baixo custo que poderiam ser convertidos em biodiesel. O problema com o processamento destes óleos e gorduras, de baixo custo, é devido, frequentemente, ao alto conteúdo de ácidos graxos livres (AGL) que não podem ser convertidos em biodiesel usando catalisadores alcalinos. Conseqüentemente, um processo em duas etapas, sendo a primeira uma esterificação, é exigido para essas materiais-primas. Na primeira etapa, os AGL podem ser convertidos em ésteres metílicos por um catalisador ácido e, na segunda etapa, a transesterificação é realizada usando catalisadores alcalinos (CANAKCI & GERPEN, 2001). O índice de ácidos graxos livres e de umidade são parâmetros chaves para determinar a viabilidade do processo de transesterificação alcalina do óleo vegetal. O valor de ácidos graxos livres (AGL) deve ser menor que 3% p/p de óleo, para ocorrer a reação alcalina completamente. Quanto mais elevada for a acidez do óleo, menor será a eficiência de conversão. O excesso de ambos assim como uma grande quantidade de catalisador, pode causar a formação de sabão (DORADO *et al.*, 2002).

Segundo WRIGHT *et al.* (1944), citado por MA & HANNA (1999), a matéria-prima deve ter um índice de acidez menor que 1% e todos os materiais devem ser substancialmente anidros. Se o índice de acidez for maior que 1%, uma maior quantidade de NaOH, por exemplo, é exigido para neutralizar os ácidos graxos livres. A água igualmente causa a formação de sabão, consumindo o catalisador e reduzindo sua eficiência. Os sabões resultantes causam um aumento na viscosidade pela formação de géis e dificultam a separação do glicerol. BRADSHAW & MEULY (1944) e FEUGE & GROSE (1949) relataram a importância dos óleos secos e livres de ácidos graxos livres (< 0,5%). MA *et al.* (1998a) relatam que o conteúdo de água deve ser mantido abaixo de 0,06% e de ácidos graxos livres de 0,5%. O conteúdo de água é uma variável mais crítica que o conteúdo de ácidos graxos livres.

Segundo DEMIRBAS (2005), a produção mundial de óleos vegetais aumentou de 56 milhões de toneladas em 1990 para 88 milhões em 2000. O consumo de óleos vegetais e marinhos pode ser visualizado na Tabela 3. A figura 1 apresenta o percentual de óleo produzido e consumido entre as décadas de 90 e 2000.

Tabela 3 - Consumo mundial de óleos vegetais e marinhos (milhões de toneladas).
 Fonte: World statistics, 1998–2004 United Soybean Board, citado por DEMIRBAS (2005)

Óleos	1998	1999	2000	2001	2002	2003
Soja	23,5	24,5	26,0	26,6	27,2	27,9
Palma	18,5	21,2	23,5	24,8	26,3	27,8
Uva	12,5	13,3	13,1	12,8	12,5	12,1
Girassol	9,2	9,5	8,6	8,4	8,2	8,0
Peanut	4,5	4,3	4,2	4,7	5,3	5,8
Algodão	3,7	3,7	3,6	4,0	4,4	4,9
Coco	3,2	3,2	3,3	3,5	3,7	3,9
Palma Kernel	2,3	2,6	2,7	3,1	3,5	3,7
Oliva	2,2	2,4	2,5	2,6	2,7	2,8
Peixe	1,2	1,2	1,2	1,3	1,3	1,4
Total	80,7	85,7	88,4	91,8	95,1	98,3

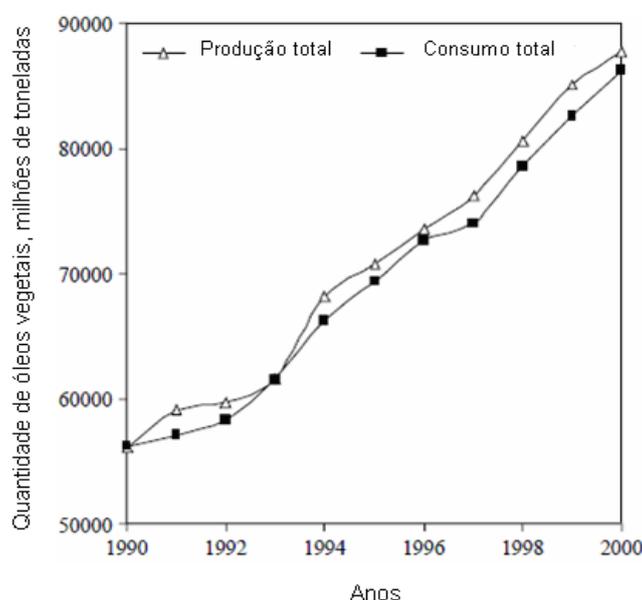


Figura 1 - Produção e consumo total global de óleos vegetais por ano. Fonte: DEMIRBAS (2005)

2.4 PROCESSO DE PRODUÇÃO DO BIODIESEL

Apesar do óleo vegetal já apresentar características comburentes, o mesmo não pode ser usado diretamente como combustível nos motores movidos a diesel atuais, devido a algumas propriedades como a viscosidade cinemática, o teor de acidez, o teor de água, entre outras. Por causa dessas características, são necessárias algumas mudanças nas propriedades físico-químicas do óleo vegetal. Foram testadas alternativas como diluições diretas do óleo vegetal no diesel, microemulsões, craqueamento térmico e a transesterificação, esta última se mostrou como a mais eficaz para esta finalidade.

A transesterificação (também conhecida como alcoólise) é a reação de óleos e/ou gorduras com um álcool, que envolve uma molécula de triglicerídeo e três moléculas de álcool e gera três moléculas de ésteres alquílicos (biodiesel) e uma molécula de glicerol. A reação é reversível, chega rapidamente ao equilíbrio e, além disso, ocorre uma reação concorrente durante o processo, a reação de saponificação. Por essas razões, é preciso manipular as variáveis do processo para se obter bons resultados.

A reação de transesterificação ocorre sem a utilização de catalisadores; o problema está relacionado ao baixo rendimento reacional. Para reverter essa situação, é necessário obter condições de processo extremamente inviáveis. São essenciais altos valores de temperatura e pressão, com isso, necessitando de equipamentos de maior resistência e alto custo. Outro problema está associado ao aumento no consumo energético para atingir condições de operação nesses patamares.

As variáveis mais estudadas são a concentração inicial de catalisador, temperatura de reação, tempo de reação, relação molar álcool/óleo e velocidade de agitação (NETO *et al.*, 1995; MA & HANNA, 1999).

O rendimento da transesterificação é diretamente influenciado pelas três etapas reversíveis da reação, devido a esse fato, uma forma de aumentar o rendimento é trabalhar com proporções molares álcool/óleo maiores que a estequiométrica (MA & HANNA, 1999). A relação molar está associada com o tipo de catalisador utilizado. A catálise ácida necessita de uma relação de 30:1, já a catálise alcalina requer somente uma relação de 6:1 para atingir a mesma conversão em ésteres com o mesmo tempo de reação (FREEDMAN *et al.*, 1986).

Segundo FUKUDA *et al.* (2001), altas relações molares resultam em grandes conversões em curtos tempos. Na transesterificação do óleo de amendoim com etanol, a relação molar de 6:1 libera glicerol mais significativamente que a relação 3:1 (FEUGE & GROSE, 1949). A relação molar que deve ser usada varia de 1:1 a 6:1. Contudo 6:1 é a relação mais usada, que possibilita importantes conversões (FREEDMAN *et al.* 1984).

A quantidade de catalisador que deve ser adicionada ao reator varia, em geral, de 0,5 a 1% p/p (BARNWAL & SHARMA, 2005; SRIVASTAVA & PRASAD, 2000), mas alguns autores preferem e aconselham quaisquer valores entre 0,005 e 0,35% p/p (MA & HANNA, 1999).

O valor padrão de temperatura para a reação de transesterificação é 60°C, mas dependendo do tipo de catalisador, diferentes temperaturas geram diferentes graus de conversão e, por essa razão, a escala de temperatura deve ser de 25 a 120°C (MA & HANNA, 1999; BARNWAL & SHARMA, 2005; ZHANG *et al.*, 2003a e MITTELBAACH & TRATNIGG, 1990).

Segundo ALCANTARA *et al.* (2000), uma agitação eficiente é essencial para obter altos valores de conversão em curto tempo de reação. Em seus experimentos, para a produção de biodiesel a partir do óleo de soja e do metanol, foram avaliadas as velocidades de agitação de 360 e 600 rpm. Os resultados de conversão obtidos foram de apenas 12% em oito horas de reação, com agitação de 360 rpm e quando a velocidade de agitação foi aumentada para 600 rpm, foi obtida uma conversão de cerca de 96% com o tempo de reação de duas horas.

O processo de produção do biodiesel pode ser representado através do fluxograma apresentado na figura 2, sendo que a matéria prima utilizada pode ser qualquer uma citada no item anterior.

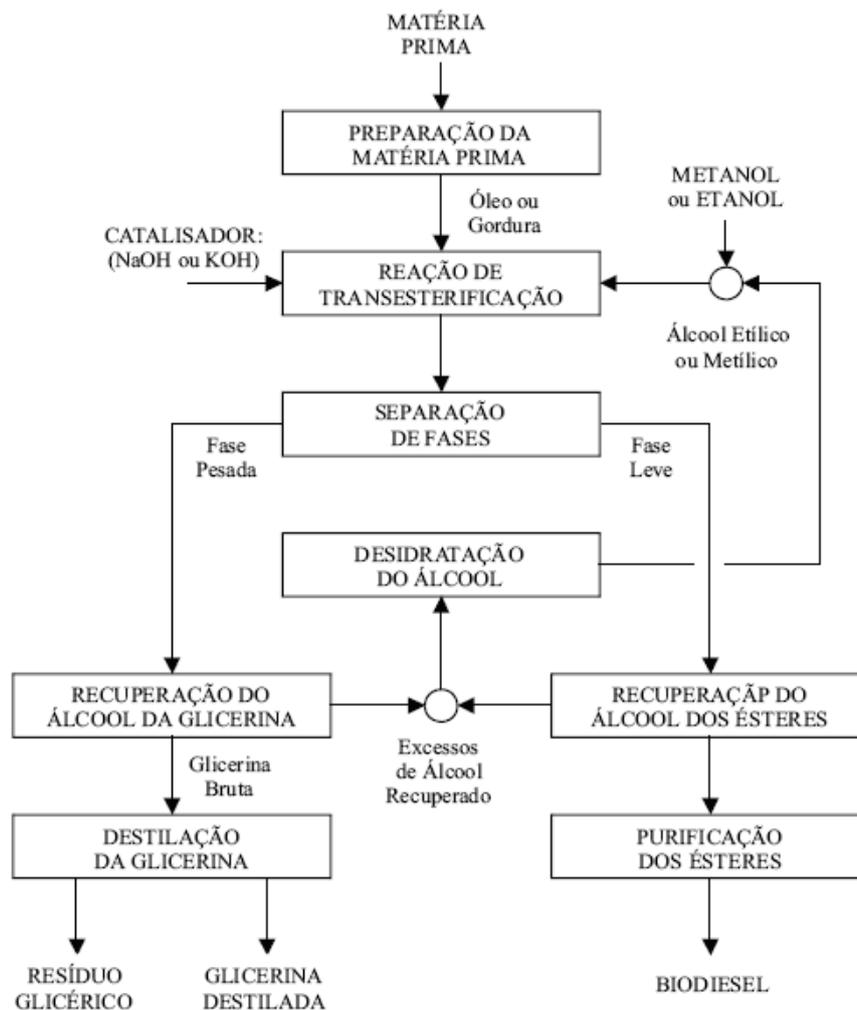


Figura 2 - Fluxograma do processo de produção de biodiesel. Fonte: PARENTE (2003)

A preparação da matéria prima para a reação de transesterificação alcalina visa obter condições favoráveis para alcançar uma maior taxa de conversão possível. A princípio, a matéria-prima deve ter o mínimo possível de umidade e acidez; isso pode ser realizado através dos processos de desumidificação e de neutralização, respectivamente. A neutralização pode ser realizada através de lavagem com solução alcalina de hidróxido de sódio ou potássio e, posteriormente, desumidificação ou secagem. Esses processos variam com as características de cada produto.

A segunda etapa do processo é conhecida como etapa de conversão e ocorre através da reação de transesterificação, nesta etapa ocorre a transformação dos óleos ou gorduras em ésteres metílicos ou etílicos de ácidos graxos, o biodiesel. A reação pode ser representada na figura 3.

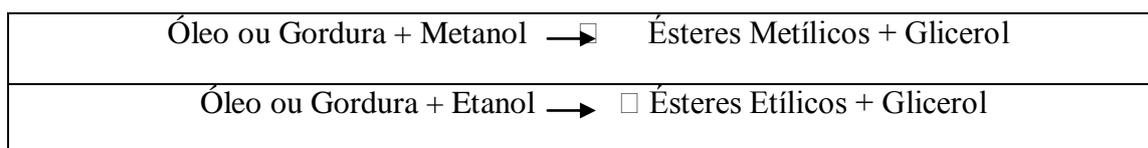


Figura 3 - Reações metanólica e etanólica. Fonte: PARENTE (2003)

A primeira representação é a reação de conversão utilizando o metanol (álcool metílico) como agente de alquilação, obtendo-se, portanto, os ésteres metílicos e o

glicerol (glicerina). A segunda representação ocorre com o uso de etanol (álcool etílico) como agente de alquilação, resultando em ésteres etílicos e a glicerina. Ressalta-se que, sob o ponto de vista objetivo, as reações químicas são equivalentes, uma vez que os ésteres metílicos e os ésteres etílicos têm equivalentes propriedades, sendo ambos considerados biodiesel (PARENTE, 2003).

Os catalisadores alcalinos mais utilizados são o hidróxido de sódio e o hidróxido de potássio. Apesar de no Brasil, o hidróxido de sódio ser mais viável economicamente que o hidróxido de potássio, geralmente, a escolha do catalisador deve ser analisada caso a caso.

Sob o ponto de vista técnico e econômico, a reação via metanol é muito mais vantajosa que a reação via etanol. A tabela 4 comparativa, evidencia as vantagens da rota metílica sobre a rota etílica. Pode ser verificado que para todos os parâmetros comparados, a via etílica apresenta um maior consumo de matéria-prima, maior consumo de energia devido a grande quantidade de álcool a ser recuperado e maiores temperaturas e tempos de reação. Além dessas desvantagens em se trabalhar com a rota etílica, a taxa de conversão é significativamente menor, devido a menor reatividade do etanol, quando comparado com o metanol, e a etapa de purificação do biodiesel se torna muito mais difícil, principalmente pela maior miscibilidade do glicerol no etanol, quando comparado ao metanol.

Tabela 4 - Comparação das rotas metílica e etílica

Quantidades e condições Usuais Médias Aproximadas	Rotas de Processo	
	Metílica	Etílica
Quantidade Consumida de Álcool por 1.000 litros de biodiesel	90 kg	130 kg
Preço Médio do Álcool, US\$/kg	190	360
Excesso Recomendado de Álcool, recuperável, por destilação, após reação	100%	650%
Temperatura Recomendada de Reação	60°C	85°C
Tempo de Reação	45 minutos	90 minutos

Fonte: PARENTE (2003)

As propriedades físico-químicas dos produtos primários da transesterificação são resumidas nas Tabelas 5 e 6. Os pontos de bolha e derretimento dos ácidos graxos, éster metílico, mono, di, e triglicerídeos crescem com o número de átomos de carbono na cadeia carbônica, mas decresce com o crescimento do número de duplas ligações. Os pontos de derretimento crescem na ordem de tri, di e monoglicerídeos devido à polaridade das moléculas e ligações de hidrogênio (MA & HANNA, 1999).

Tabela 5 - Propriedades físico-químicas dos produtos da transesterificação (ZHANG 1994).

Nome	Gravidade específica, g/ml ($^{\circ}\text{C}$)	Ponto de derretimento ($^{\circ}\text{C}$)	Ponto de bolha ($^{\circ}\text{C}$)	Solubilidade (>10%)
Metil meritate	0,875	18,8	-----	-----
Metil palmitate	0,825	30,6	196	ácido, benzeno, EtOH, Et ₂ O
Metil estearate	0,85	38	215	Et ₂ O, clorofórmio
Metil oleate	0,875	-19,8	190	EtOH, Et ₂ O
Metanol	0,792	-97	64,7	H ₂ O, éter, EtOH
Etanol	0,789	-112	78,4	H ₂ O (oo), éter (oo)
Glicerol	1,26	17,9	290	H ₂ O, EtOH

Tabela 6 - Pontos de derretimento dos ácidos graxos, metil éster e mono-, di- e triglicerídeos (FORMO, 1979)

Ácido graxo		Ponto de derretimento ($^{\circ}\text{C}$)				
Nome	Carbonos	Ácido	Metil	1-monoglicerídeo	1,3-Diglicerídeo	Triglicerídeo
Mirístico	14	54,4	18,8	70,5	66,8	57
Palmítico	16	62,9	30,6	77	76,3	63,5
Esteárico	18	69,9	39,1	81,5	79,4	73,1
Oléico	18:01	16,3	-19,8	35,2	21,5	5,5
Linoleico	18:02	-6,5	-35	12,3	-2,6	-13,1

Depois da reação de transesterificação, os produtos são misturas de ésteres, glicerol, álcool, catalisadores e tri, di e monoglicerídeos. A obtenção de ésteres puros não é fácil, devido às impurezas nos ésteres, como os di e monoglicerídeos (MA, 1998). Os monoglicerídeos causam turbidez (cristais) na mistura de ésteres. Estes problemas ocorrem especialmente na transesterificação de gorduras animais como sebo bovino. Após a fase de transesterificação, obtém-se uma massa reacional final que é constituída por duas fases, que são separadas por decantação ou centrifugação (MA & HANNA, 1999). A fase mais pesada é composta de glicerina bruta, impregnada dos excessos de álcool, catalisador, água e de impurezas inerentes à matéria-prima. A fase menos densa é constituída de uma mistura de ésteres metílicos ou etílicos, conforme a natureza do álcool originalmente adotado, também impregnado de excessos de álcool, catalisador e de impurezas (PARENTE, 2003).

Além de combustível, o biodiesel possui outras aplicações: a de lubrificante, podendo ser usado como óleo de limpeza para peças e máquinas, servir como solvente de tintas e adesivos químicos, ou ainda, no funcionamento de aquecedores, lanternas e fornos. O seu produto secundário da produção é a glicerina, que pode ser utilizada na indústria de cosméticos na forma de sabonetes, cremes, shampoos, hidratantes e produtos de limpeza, dentre outros (www.ecoviagem.com.br, 2009).

Outra característica da produção do biodiesel é que, depois de extrair o óleo das plantas oleaginosas, sobra a fração protéica, uma espécie de “bagaço” (detrito sólido). Este material não precisa ser descartado, podendo ser utilizado como alimento, ração animal, adubo orgânico na agricultura ou como combustível para caldeiras em vários tipos de indústrias (www.ecoviagem.com.br, 2009).

2.5 TRANSESTERIFICAÇÃO ALCALINA UTILIZANDO O MÉTODO CONVENCIONAL

Segundo MARCHETTI *et al.* (2007), na transesterificação dos diferentes tipos de óleos (MIGUEL, *et al.* 2001), os triglicerídeos reagem com o álcool, geralmente metanol ou etanol, para produzir ésteres alquílicos e glicerol. Para ser viável, é adicionado na reação o catalisador. A Figura 4 apresenta a reação em quantidades estequiométricas.

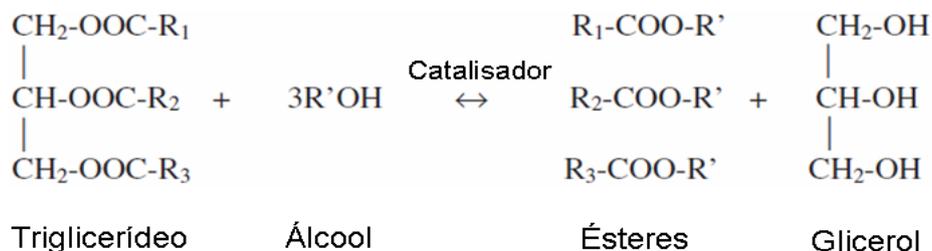


Figura 4 - Estequiometria da reação de transesterificação. Fonte: MARCHETTI *et al.* (2007)

Para catalisadores alcalinos, hidróxido de sódio (NaOH) ou hidróxido de potássio (KOH), podem ser usados com metanol ou etanol, com qualquer tipo de óleo, refinado, cru ou de fritura. Neste processo é melhor produzir o alcóxido antes da reação de transesterificação para obter uma melhor eficiência global. A reação de formação do alcóxido é apresentada na figura 5.



Figura 5 - Reação de formação do Alcóxido. Fonte: MARCHETTI *et al.* (2007)

O mecanismo da reação de transesterificação alcalina é formulado em três etapas (ECKEY, 1956 e AL-WIDYAN & AL-SHYOUKH, 2002). Na Figura 6 é representado todo o mecanismo. A primeira etapa é a reação da base com o álcool, produzindo a protonação do catalisador. O alcóxido ataca o nucleofílico do grupo carbonil dos triglicerídeos gerando o tetraedro intermediário, o éster alquílico e o ânio correspondente, diglicerídeo são formados. Depois da desprotonação do catalisador, ele pode reagir com outra molécula de álcool e começar outro ciclo catalítico. Diglicerídeo e monoglicerídeo são convertidos pelo mesmo mecanismo para formar a mistura de ésteres alquílicos e glicerol (DEMIRBAS, 2005).

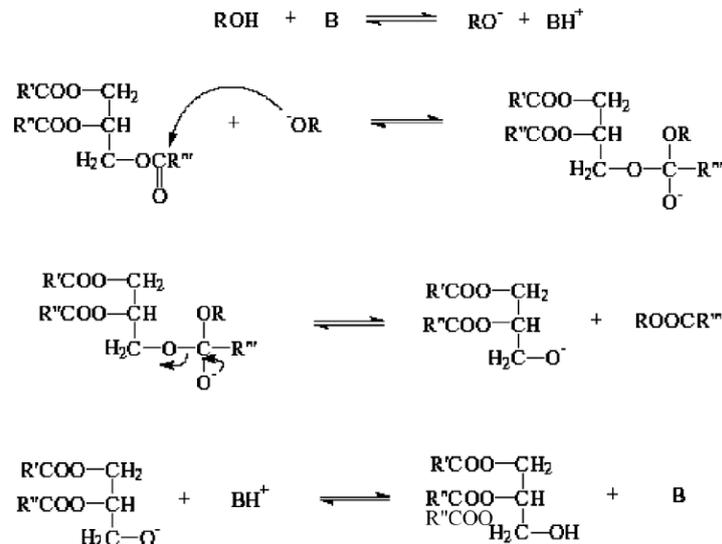


Figura 6 - Mecanismo da reação de transesterificação alcalina (B: base). Fonte: DEMIRBAS (2005)

FREEDMAN *et al.* (1984) estudaram o efeito da relação molar álcool/óleo na conversão de óleos vegetais em ésteres. Trabalharam com uma variação da relação molar de 1:1 até 6:1. Óleos de soja, girassol, amendoim e semente de algodão têm comportamentos similares. Com a relação molar 6:1, foram alcançadas as maiores conversões. A temperatura de reação está diretamente relacionada com o tempo de reação. A mesma conversão pode ser obtida a temperatura ambiente, pelo simples aumento do tempo de reação. Conseguiram uma conversão de 98% com 1% de hidróxido de sódio (p/p). Com as mesmas condições reacionais, mais de 90% do óleo foi convertido em ésteres metílicos com 1% de ácido sulfúrico (p/p). Em suas experiências com catalisadores básicos, pequenas quantidades de sabão foram detectadas nas águas de lavagem, o que não foi encontrado com catalisadores ácidos. Uma possível razão é que o óleo pode conter quantidades significativas de ácido graxo livre (AGL) que foram convertidos em sabões na presença dos álcalis. Isto teria as implicações para o uso de um catalisador ácido que, apesar da taxa mais lenta de reação, pode fornecer vantagens tecnológica e econômica para o uso de um material residual mais barato, contendo níveis mais elevados de AGL (ZHANG *et al.*, 2003a e b). Segundo FREEDMAN *et al.* (1984), os triglicerídeos devem ter um menor índice de acidez e todo o material deve ser substancialmente anidro. Indicam que rendimentos de éster são reduzidos significativamente se os reagentes não satisfazem estas exigências. O metóxido de sódio ou hidróxido de sódio reage com a umidade e com o dióxido de carbono do ar, que diminuem sua eficácia. A adição de mais catalisador hidróxido de sódio compensa uma acidez mais elevada, mas a causa resultante devido à formação de sabão é o aumento na viscosidade com a formação de géis que interfere na reação, assim como na separação do glicerol.

Segundo ALI *et al.* (1995) e BALA (2005), metais alcoóxidos alcalinos (CH_3ONa) são os catalisadores mais ativos, visto que eles dão conversões muito altas, cerca de 98%, em curtos tempos de reação (30 minutos), mesmo se são aplicados em baixas concentrações molares (0,5%). A presença de água causa a hidrólise de alguns dos ésteres produzidos, com conseqüente formação de sabão. O carbonato de potássio, usado em uma concentração de 2 ou 3 % molar fornece rendimentos elevados de ésteres alquílicos e reduz a formação de sabão. Isto pode ser explicado pela formação de bicarbonato em vez de água, que não hidrolisa os ésteres.

Segundo PRAVEEN *et al.* (1996), a transesterificação dos óleos vegetais ou gorduras animais podem ser feitos em um processo simples, mas as condições de processo devem ser controladas com cuidado e/ou modificadas para alcançar o máximo de conversão (98%) a baixas temperaturas e tempo de reação reduzido. Na reação de transesterificação convencional, o reator, inicialmente carregado com óleo vegetal ou gordura animal, álcool metílico, em quantidades de 2 – 10 moles equivalentes, e catalisador hidróxido de sódio, em quantidade de 0,1 – 1,0% p/p de óleo. A mistura reacional é, então, aquecida até a temperatura de ponto de bolha do álcool metílico e refluxada por, aproximadamente, uma hora, sob agitação. Como a reação ocorre a pressão atmosférica, os vapores de álcool metílico condensam a, aproximadamente, 68-70°C. A conversão de 90–99% é, usualmente, obtida para formar misturas de ésteres graxos. Com a parada da agitação, a mistura reacional é separada em uma camada superior de ésteres metílicos e uma camada inferior de glicerol diluído com álcool metílico não reagido. Os ésteres graxos produzidos na camada superior devem ser neutralizados e destilados a vácuo para remoção do excesso de álcool antes do uso como combustível.

Segundo PRAVEEN *et al.* (1996), a transesterificação do óleo de soja tem sido extensivamente investigada pelos pesquisadores TANAKA *et al.*, (1981); SANKARAN, (1990); FREEDMAN *et al.*, (1984). Os estudos de otimização enfocaram principalmente os fatores que são de importância para os combustíveis. Os experimentos foram realizados em um frasco de 1 litro com agitador mecânico e um condensador total aberto para a atmosfera. A quantidade de álcool metílico foi, aproximadamente, dez vezes maior que a relação estequiométrica. Os valores de acidez foram menores que 0,05%. Os parâmetros de processo otimizados foram tempo de reação e concentração inicial de catalisador. O objetivo foi reduzir o tempo de reação e a concentração inicial de catalisador sem a significativa redução na conversão total dos triglicerídeos. A concentração inicial de catalisador foi o primeiro parâmetro a ser estudado. Com a redução da concentração de 0,5 para 0,05% não foi observado efeito significativo na conversão dos triglicerídeos. Todas as reações ocorreram em 90 minutos. Devido a variação do teor de ácidos graxos livres de diferentes óleos vegetais, a concentração inicial de catalisador não foi inferior a 0,05%. O processo foi então otimizado para curtos tempos de reação com pequena concentração inicial de catalisador. Os resultados demonstraram que com a concentração de 0,10% e com a redução do tempo de reação de 90 para 5 minutos não foi observado efeito significativo na conversão dos triglicerídeos. Tempos de reação abaixo de 5 minutos resultam em alguns triglicerídeos não reagidos. Os estudos de concluíram que altas conversões (98%) de triglicerídeos em ésteres metílicos podem ser obtidas com 0,10% de catalisador entre 5 e 10 minutos de reação.

VICENTE *et al.* (1998) testaram diferentes catalisadores (ácidos, básicos, homogêneos e heterogêneos) e para isso, realizaram os experimentos de transesterificação em um reator com volume de 500 cm³ e com condensador de refluxo para evitar perdas de metanol. Para realizarem os experimentos, o reator foi carregado com óleo de girassol e metanol e imerso em banho termostatizado para manter a temperatura constante durante toda a reação. Quando a temperatura desejada foi alcançada, o catalisador foi adicionado e a agitação foi estabelecida em 600 rpm. As amostras foram retiradas em intervalos regulares e analisadas. Para comparar a atividade dos catalisadores utilizados, a transesterificação do óleo de girassol com metanol foi feita, para cada catalisador, sob idênticas condições de operação. A escala de pressão relatada na literatura varia da pressão atmosférica a 50 bar (BAYENSE *et al.*, 1994). Neste trabalho, todos os experimentos foram feitos a pressão atmosférica, para evitar

custos de produção associados com altos valores de pressão. Foi verificado que as taxas de transesterificação aumentaram com o aumento da temperatura, conforme FREEDMAN *et al.*, (1984). Contudo, a temperatura máxima de operação não pode exceder a temperatura do ponto de ebulição dos reagentes. Por essa razão, a temperatura escolhida para a reação foi de 60°C. O tempo de reação para todos os experimentos foi de 8 horas, visto que longos tempos podem ser impraticáveis do ponto de vista industrial. A escolha da concentração inicial de catalisador de 1% foi baseada em escalas de concentrações típicas de 0,5 a 1,5% p/p de óleo e a relação molar metanol/triglicérides foi de 6:1. Com essas condições, são obtidas grandes conversões em ésteres metílicos, de acordo com a literatura de FREEDMAN *et al.* (1984). A atividade do hidróxido de sódio foi muito maior que todos os outros catalisadores. A reação é muito mais rápida, visto que conversões maiores que 80% são obtidas dentro dos primeiros 5 minutos. O outro catalisador que apenas apresentou significativa atividade foi o MgO, mas até a conversão obtida para este catalisador foi aproximadamente dez vezes menor do que a medida para o hidróxido de sódio, cerca de 8%. O pior comportamento foi observado para o catalisador básico de Zircônio e as lipases imobilizadas, que não produziram qualquer éster metílico. A Tabela 7 apresenta os resultados de conversão para todos os catalisadores testados.

Tabela 7 - Conversões em ésteres metílicos para os diferentes catalisadores.

Catalisador	Tipo de Catalisador	Conversão (%)
NaOH	Base Forte	100,0
Amberlyst A26	Resina de troca Iônica	0,1
Amberlyst A27	Resina de troca Iônica	0,4
Amberlyst 15	Resina de troca Catiônica	0,7
MELCat XZO682/01	Sulfato dopado com Hidróxido de Zirconia	0,0
MELCat XZO645/01	Sílica dopada com Hidróxido de Zirconia	0,0
TIS	Silicato de Titâneo	0,6
TILCOM STC	Chelato de Titâneo	0,5
SnCL ₂	Ácido da Lewis	3,0
MgO	Óxido Metálico	11,0
USY-292	Zeólita	0,2
Novozym 435	Lipase Imobilizada	0,0

Fonte: VICENTE *et al.* (1998)

MA *et al.* (1998b, 1999) estudaram a transesterificação do sebo bovino com metanol, utilizando o hidróxido de sódio (NaOH) como catalisador, na presença de ácidos graxos livres (AGL) e água. Sem adicionar AGL e água, o rendimento aparente dos ésteres metílicos de sebo foi o mais elevado. Quando 0,6% de AGL foi adicionado, o rendimento aparente obtido é o mais baixo, menos que 5%, com qualquer nível de água adicionado. Os produtos são solidificados na temperatura ambiente, similar ao sebo bovino original. Quando 0,9% da água foi adicionada, sem adição de AGL, o rendimento aparente foi, aproximadamente, 17%. Se sebo bovino ou o óleo vegetal de baixa qualidade, com elevados níveis de AGL, são usados para produzir biodiesel, devem ser refinados usando solução de NaOH, para remover os ácidos graxos livres. Inversamente, o processo catalisado por ácido pode igualmente ser usado para a esterificação destes ácidos graxos livres.

KRISNANGKURA & SIMAMAHARNNOP (1992) (citado por FUKUDA *et al.*, 2001) transesterificaram óleo de palma, a 70°C em solvente orgânico, com metóxido

de sódio como catalisador e estabeleceram que a conversão aumenta com o aumento da relação molar metanol/óleo. Portanto, a relação molar 6:1 é, normalmente, usada em processos industriais para se obter conversões em ésteres metílicos maiores que 98% p/p de óleo (FEUGE & GROSE, 1949; FILLIERES, 1995).

ANTOLÍN *et al.* (2002) analisaram o efeito da concentração inicial de catalisador, da relação molar álcool/óleo e da temperatura de reação na conversão do óleo de girassol. As concentrações iniciais de catalisador analisadas foram de 0,28 e 0,55% (p/p), as relações molares álcool/óleo de 6:1 e 9:1 e as temperaturas de 60 e 70°C. Concluíram que a melhor concentração foi de 0,28% de KOH, a relação molar foi de 9:1 e a temperatura foi de 70°C. A conversão obtida com essas condições foi superior a 96%.

ZHANG *et al.* (2003a) avaliaram o efeito da concentração inicial do catalisador hidróxido de potássio na conversão em ésteres. A concentração variou de 0,25 e 1,5%. A baixa concentração de catalisador, 0,25% de KOH, foi insuficiente para a catálise da reação. Foi observado que a maior conversão em ésteres metílicos (96%) foi obtida com a concentração de 1,0%. Concentrações maiores que 1,0% de catalisador levam a menores conversões. Estes resultados estão de acordo com DORADO *et al.* (2004) e ENCINAR *et al.* (2005) para os óleos usados em frituras e por MEHER *et al.* (2006), para a metanólise do óleo de laranja, os quais relataram que a formação de sabão na presença de alta quantidade de catalisador aumenta a viscosidade dos reagentes e diminui a conversão. As tendências observadas neste estudo para variação da concentração de hidróxido de potássio de 0 a 1,5% são, geralmente, as mesmas observadas para o hidróxido de sódio. A ótima concentração para o NaOH também é 1,0%, obtendo conversões maiores que 80%.

DMYTRYSHYN *et al.* (2004) sintetizaram ésteres metílicos a partir do óleo de canola, óleo de canola de semente verde, graxa residual de fritura processada e graxa residual de fritura não processada. Para todos os óleos foram realizados os mesmos procedimentos. A reação de transesterificação alcalina foi realizada em duas etapas. Nas duas etapas, a relação molar metanol/óleo foi de 6:1, a concentração inicial de catalisador (KOH) foi de 0,5% para o óleo de canola e óleo de canola de semente verde e para os óleos residuais foi de 0,825%. A temperatura de 25°C e o tempo de reação de 20 minutos foram mantidos constantes. O estudo teve o objetivo de avaliar o percentual de conversão atingido realizando a transesterificação dos óleos por duas vezes, ou seja, na primeira etapa ocorre a transesterificação do óleo e na segunda ocorre a transesterificação do produto obtido na primeira etapa. A Tabela 8 apresenta os resultados de conversão final obtidos para cada óleo.

Tabela 8 - Quantidade em peso de éster e glicerol e conversão final em ésteres metílicos (DMYTRYSHYN *et al.*, 2004)

Alimentação	Produto		Conversão final (%)
	Éster (g)	Glicerol (g)	
Óleo de canola	86,1	21,7	87
Óleo de canola de semente verde	75,3	21,4	75
Graxa residual de fritura residual processada	50,8	32,3	51
Graxa residual de fritura residual não processada	58,7	49,0	58

Nos experimentos de VICENTE *et al.* (2004), foi avaliada a eficiência de diferentes catalisadores básicos (metóxidos de sódio e potássio e hidróxidos de sódio e potássio). Para isso, os experimentos foram realizados com as mesmas condições de operação para todos os catalisadores. A temperatura foi mantida a 60°C, a relação molar álcool/óleo foi de 6:1 e a concentração inicial de catalisador foi de 1% p/p de óleo. Após a determinação das variáveis do processo, o reator foi inicialmente preenchido com a quantidade de óleo de girassol desejada (60g), colocado em banho e aquecido até a temperatura determinada. A solução catalítica foi adicionada no reator e agitada, a reação é então iniciada, permanecendo por quatro horas. Depois de terminada a reação, a mistura foi colocada em funil para separação das camadas por três horas. Com a remoção da camada de glicerol, o metanol foi recuperado por destilação e o biodiesel lavado com água. Os resultados de conversão e pureza são apresentados na Tabela 9.

Tabela 9 - Efeito do catalisador na conversão e pureza do biodiesel.

	Catalisador			
	Hidróxido de Sódio	Hidróxido de Potássio	Metóxido de Sódio	Metóxido de Potássio
Biodiesel Pureza (%)	99,70	99,69	99,70	99,40
	99,75	99,80	99,69	99,50
	99,72	99,80	99,72	99,65
	99,65	99,74	99,75	99,53
Biodiesel Conversão (%)	86,33	91,67	99,17	98,33
	86,67	91,67	99,33	98,50
	87,00	91,33	99,83	98,33
	86,71	92,00	99,00	98,67

Fonte: VICENTE *et al.* (2004)

GHADGE & RAHEMAN (2005) propuseram um processo em duas etapas utilizando óleo de *Madhuca indica* (extraída de madeira indiana exótica). O valor de acidez inicial foi de 38 mg de KOH/g de óleo, que corresponde a um nível de 19% de ácidos graxos livres. Os melhores resultados obtidos na primeira etapa foram com 1% de H₂SO₄ v/v, relação metanol/óleo entre 30-35 v/v, temperatura de 60°C e em uma hora de reação. O produto final teve valor de acidez menor que 2 mg KOH/g. A reação de transesterificação foi feita com 0,25 v/v de metanol/óleo (relação molar 6:1) e 0,7% de KOH p/v como catalisador alcalino. A quantidade de KOH necessária foi baseada em 0,5% de catalisador. A quantidade adicional é para neutralizar os ácidos não reagidos (2 mg KOH/g). A reação foi realizada a 60°C por meia hora, atingindo uma conversão de 98% em biodiesel.

RAMADHAS *et al.* (2005) investigaram a influência da concentração inicial de catalisador, relação molar álcool/óleo, temperatura e tempo de reação para a produção de biodiesel a partir de uma fonte de matéria-prima com baixo custo, com alto teor de ácidos graxos livres, como o óleo de semente de seringueira. Realizaram a transesterificação em duas etapas; primeiro a esterificação do óleo com o catalisador ácido sulfúrico, com concentração de 0,5%. Com isso, reduziram a concentração de ácidos graxos abaixo de 2%. Depois de remover todas as impurezas do produto da primeira etapa, efetuaram a transesterificação utilizando catalisadores alcalinos. Observaram que a concentração de catalisador alcalino, hidróxido de sódio, em uma escala de 0,3 a 1% (p/p de óleo), atinge a eficiência máxima de conversão com 0,5%. A adição de mais catalisador aumenta a formação de emulsão, aumentando a viscosidade, e leva a formação de géis. Observaram que, altas relações molares são requeridas para

levar a conclusão da reação a taxas rápidas. O efeito da relação molar na eficiência de conversão apresentou um aumento até a uma relação molar de 9:1 e, acima desta, se manteve praticamente constante. Excesso de metanol diminui o ponto de flash do biodiesel e, por isso, tem que ser removido por lavagem. A conversão máxima em ésteres é obtida a temperaturas de $45 \pm 5^\circ\text{C}$. Quando a temperatura de reação está acima de 50°C à diminuição da conversão. Contudo, outros pesquisadores como AGARWAL & DAS (2001) e PILAR *et al.* (2004) obtiveram bons resultados a temperaturas acima de 50°C e acima de 70°C , quando usaram óleo de linhaça refinado e óleo de *Brassica catarina*, respectivamente. Temperaturas de reação maiores que 60°C devem ser evitadas usando o óleo de semente de seringueira, porque tendem a acelerar a saponificação dos glicerídeos pelos catalisadores alcalinos antes de completar a alcoólise. Foi observado que a conversão de éster aumenta lentamente com o aumento do tempo de reação. Os resultados experimentais obtidos revelaram que tempos menores que 30 minutos de reação são insuficientes para a completa transesterificação. Os melhores resultados de conversão (cerca de 95%), são obtidos com uma relação molar álcool/óleo de 6:1 e concentração de catalisador de 0,5%. Resultados da influência que a relação molar e a concentração inicial de catalisador exercem na conversão final de biodiesel, podem ser visualizados na Figura 7.

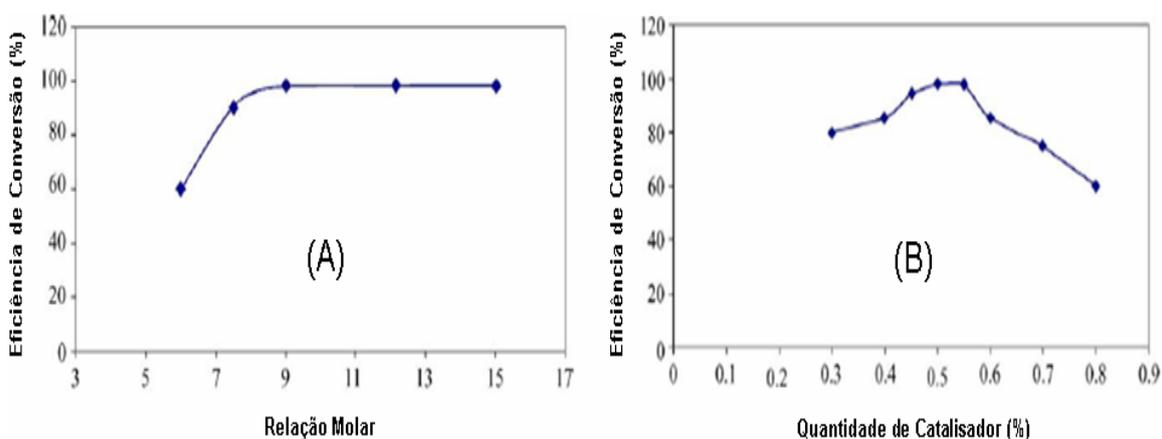


Figura 7 - Eficiência de conversão na transesterificação do óleo de semente de seringueira. (A) Relação molar versus conversão; (B) Quantidade de catalisador versus conversão. Fonte: RAMADHAS et al. (2005)

LEUNG & GUO (2006) investigaram o efeito da concentração de NaOH na transesterificação do óleo de canola puro e do óleo de fritura usado, variando a concentração de catalisador de 0,5 a 1,6%. As condições de operação durante todo o processo de reação foram fixadas com a temperatura de reação de 70°C , tempo de reação de 30 minutos e relação molar de metanol/óleo de 7,5:1. Quando a concentração de NaOH aumenta, a conversão de triglicerídeos, assim como o conteúdo de éster, também aumenta. Uma quantidade insuficiente de NaOH resulta na conversão incompleta de triglicerídeos em ésteres, indicado pelo baixo conteúdo de ésteres no produto. Para o óleo de canola puro, a concentração de 1,0% de NaOH é a mais adequada. O aumento na concentração de catalisador não aumenta a conversão. Baseado nesta observação, a conversão dos produtos com excesso na concentração de NaOH ($>1.0\%$ p/p) foi examinada. Verificou-se que, quando a concentração de NaOH é elevada de 1,0 para 1,6%, a conversão de biodiesel (com a pureza $> 98\%$) diminui de 85 para 65%. Grandes quantidades de sabão são observadas com excesso de catalisador, que é responsável pela redução da conversão e aumento do custo no estágio de purificação.

Para o óleo de fritura usado, a concentração ótima de NaOH é 1,1%, porque produz o máximo conteúdo de éster, cerca de 94,6%. Essa quantidade ótima de catalisador é 10% maior que na transesterificação do óleo de canola puro, devido aos valores de acidez relativamente mais altos (1,5% de ácido graxo livre) e contém mais impurezas. Quando o NaOH é adicionado no óleo de fritura usado, os ácidos graxos livres do óleo reagem predominantemente com os álcalis para formar sabão básico de sódio e água, como apresentado na reação, presente na figura 8.

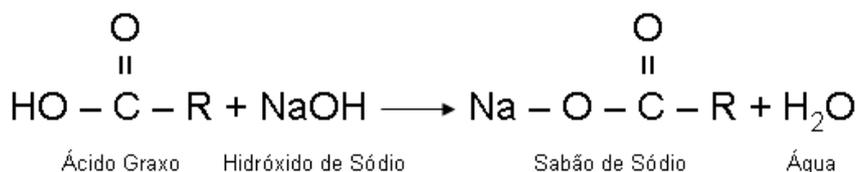


Figura 8 - Reação de Saponificação. Fonte: LEUNG & GUO (2006)

Em conformidade com o óleo puro, o uso de concentrações maiores de catalisador que o valor ótimo (1,1%) também leva a drástica redução na conversão em biodiesel para o óleo de fritura usado, devido à formação de sabão.

Para avaliar o efeito da relação molar no conteúdo e na conversão em éster, os experimentos foram conduzidos variando a relação molar de metanol/óleo em uma escala de 3:1 a 11:1. A conversão máxima de éster é obtida com a relação molar de 6:1 para o óleo de canola puro. Quando a relação é aumentada de 3:1 para 6:1, o conteúdo de éster aumenta de 80,3 para 98,0%, enquanto a conversão sobe de 78,7 para 90,0%. Portanto, a reação é incompleta para relações molares menores que 6:1. O aumento na relação molar de metanol/óleo além de 6:1 não aumenta a conversão e o conteúdo de éster, além disso, complica o processo de purificação e aumenta o custo para recuperação do metanol. Estes resultados estão de acordo com os relatados pelos principais autores, baseados nos óleos vegetais puros (ZHANG *et al.*, 2003b; FREEDMAN *et al.*, 1984 e BOOCOOCK *et al.*, 1996), e esta relação tem de fato sido normalmente adaptada em operações comerciais.

Para óleo de fritura usado, o alto conteúdo e conversão em ésteres no produto são obtidos a uma relação molar de 7:1. Isto indica que mais metanol é requerido para atingir a máxima conversão em ésteres na transesterificação. A razão para essa diferença é devido a uma maior viscosidade desses óleos. Contudo, o conteúdo de 94% de éster e a conversão de 87,5% obtidos são ligeiramente baixos quando comparados com o óleo de canola puro.

Na avaliação do efeito da temperatura de reação na formação de ésteres metílicos, foram mantidos constantes a relação molar metanol/óleo de 6:1, concentração de 1,0% de NaOH e a temperatura entre 40 e 45°C para o óleo de canola puro. Para o óleo de fritura foi utilizado a relação molar metanol/óleo de 7:1 e a concentração de 1,1% de NaOH. Os experimentos foram conduzidos em uma escala de temperatura de 30 a 70°C. Quando a temperatura é reduzida de 70 para 45°C, a conversão do produto aumenta de 90,4 para 93,5%, mas o tempo de reação é prolongado de 15 para 60 minutos devido à baixa taxa de reação a 45°C. A razão é que altas temperaturas aceleram a reação lateral de saponificação dos triglicerídeos.

Diferente do óleo de canola puro, a máxima conversão dos produtos obtida para o óleo de fritura usado é alcançada em altas temperaturas, 60°C. Altas temperaturas diminuem drasticamente a viscosidade do óleo de fritura, que é favorável ao aumento da solubilidade do óleo no metanol. Para valores de acidez de 2,1 e viscosidade de 35,3 cSt, foi concluído que altas conversões podem ser obtidas com a concentração de 1,1% de NaOH, relação molar de 7:1 e a 60°C depois de 15 minutos. Mas a máxima

conversão obtida é 88,8%, menor que 93,5% obtida para o óleo de canola puro com 0,25% de ácidos graxos livres.

VELJKOVIC *et al.* (2006) produziram ésteres metílicos a partir do óleo de tabaco com alto teor de ácidos graxos livres, aproximadamente, 35%. Para isso, a reação foi realizada em duas etapas. Na primeira etapa, onde o nível de ácido foi reduzido para menos de 2%, foi utilizado ácido sulfúrico como catalisador (1 ou 2% p/p), e metanol em relações molares de 18:1 e 13:1, em vinte e cinco e cinquenta minutos, respectivamente. A mistura foi agitada (400 rpm) e mantida a 60°C. Na segunda etapa, foi usada uma relação molar metanol/triglicerídeos de 6:1, 1,0% de KOH p/p de óleo e temperatura de 60°C. Nessas condições, foi obtida uma conversão de aproximadamente 91% de biodiesel em trinta minutos de reação.

HUAPING *et al.* (2006) estudaram o efeito da dosagem do catalisador óxido de cálcio (CaO) na conversão do óleo de pinhão manso (OPM). Os resultados demonstraram que a conversão é maior que 83% com o aumento da dosagem de catalisador de 0,5% para 2,5%. A dosagem de 1,5% é o pico da conversão. As condições ótimas para esse processo foram: temperatura de calcinação do catalisador de 900°C, temperatura de reação de 70°C, tempo de reação de 2,5 horas, relação molar óleo/álcool de 9:1 e dosagem de catalisador de 1,5% p/p. Quando a dosagem de catalisador é alta, mais produtos são adsorvidos e a conversão de biodiesel diminui. Em seus testes, o catalisador (CaO) e 40ml de óleo foram adicionados em um frasco de 100mL e agitados por 20 minutos, quando então a temperatura foi ajustada para a temperatura de reação desejada. Posteriormente, o metanol foi adicionado. Depois da reação, o catalisador sólido é separado por centrifugação. O líquido é colocado em funil de separação de fases e é mantida a temperatura ambiente por 4 horas. A conversão de OPM é calculada pelas quantidades de glicerol livre e glicerol total no produto. Por causa das reações heterogêneas e a transferência de massa ser lenta, a reação não é observada dentro de 30 minutos. A conversão é lenta na primeira hora, contudo, a conversão aumenta rapidamente logo após, alcançando, aproximadamente, 92%. A reação alcança o equilíbrio depois de 2,5 horas com uma conversão de 93%. Longos tempos de reação resultam no aparecimento de gel claro nos produtos, que aumenta a viscosidade do produto e afeta o processo de purificação. Segundo HUAPING *et al.* (2006) aumentar a relação molar de metanol/óleo favorece a reação, mas metanol em excesso não é favorável para a purificação do biodiesel sintetizado. Muita energia é necessária para recuperar a grande quantidade de metanol não reagido. Além disso, o metanol pode aumentar a dissolução do óleo de pinhão manso, resultando na perda de material. Portanto, a relação molar de metanol/óleo de 9:1 foi a mais apropriada.

MEHER *et al.* (2006) realizaram a metanólise do óleo de laranja usando hidróxido de potássio (KOH) como catalisador, variando a concentração de 0,25 a 1,5% p/p de óleo, a temperatura variou entre 37, 50 e 65°C, a relação molar de MeOH/óleo variou entre 6:1 a 24:1 e a velocidade de agitação variou entre 180, 360 e 600 rpm. A baixa concentração de catalisador de 0,25% foi insignificante para a reação. Contudo, 1% de KOH gerou uma conversão de 96% em três horas. A reação atinge 86,4% de conversão em 10 minutos. Com o aumento na concentração de catalisador, assim como temperatura de reação acima do ponto de bolha do álcool, há uma diminuição na conversão. Isto está de acordo com os resultados obtidos por DORADO *et al.* (2004), devido à formação de sabão, que aumenta a viscosidade dos reagentes e diminui a conversão. Seus experimentos revelaram que as condições ótimas de reação para a metanólise do óleo de laranja foi com 1% de KOH, relação molar MeOH/óleo de 6:1 e temperatura de reação 65°C. Com isto, foi observado que a temperatura tem influência positiva na metanólise do óleo de laranja. Isto está de acordo com os resultados de

ENCINAR *et al.*, (1999). A taxa de mistura utilizada foi de 360 rpm para o período de reação de três horas. Quando a relação molar foi aumentada para 24:1 a mesma conversão foi obtida em apenas 30 minutos. A conversão em ésteres metílicos foi >85% em 15 minutos e a reação foi quase completa em duas horas com conversão de 97-98%. Com a relação molar alta ou 12:1 de MeOH/óleo, a reação é completada em um hora. A reação é incompleta com taxa baixa de agitação, a 180 rpm, enquanto agitações a altas rpm são eficientes para o tempo de processo.

BOUAID *et al.* (2007) realizaram a síntese de ésteres etílicos dos óleos de girassol com alta concentração de ácido oléico, *Brassica Catarina* com alta concentração de ácido erúxico e *Brassica Catarina* com baixa concentração de ácido erúxico. Foram examinadas as influências da concentração inicial de catalisador, neste caso KOH, da temperatura de reação e relação molar etanol/óleo vegetal em uma escala de 5:1 a 7:1. De uma análise estatística, concluíram que a concentração inicial de catalisador é o fator mais importante no processo de transesterificação para todos os óleos vegetais. Ela tem influência positiva; ressaltada pelo aumento na conversão de éster com o aumento na concentração de catalisador. A temperatura tem influência positiva no processo do óleo de girassol com alta concentração de ácido oléico e influência negativa para o óleo de *Brassica Catarina* com baixa e alta concentração de ácido erúxico. A relação molar tem influência positiva no processo do óleo de *Brassica Catarina* com baixa concentração de ácido erúxico, e influência não significativa para os óleos de girassol com alta concentração de ácido oléico e *Brassica Catarina* com alta concentração de ácido erúxico. Os experimentos foram realizados acondicionando-se óleo vegetal ao reator, instalado com condensador de refluxo. Quando a temperatura estabelecida foi alcançada, o catalisador diluído no álcool etílico foi introduzido no reator. Amostras foram retiradas em intervalos regulares e analisadas por cromatografia gasosa. O tempo total de reação foi de 60 minutos. A relação molar etanol/óleo de 6:1 leva aos melhores resultados, em conformidade com os principais pesquisadores (KRISNANGKURA & SIMAMAHARNOOP, 1992), assim como a temperatura de 32°C e a concentração inicial de catalisador de 1,5%. Durante o experimento, a pressão e agitação permaneceram constantes. A máxima conversão obtida foi de 95,57% para o óleo de girassol, 91,31% para o óleo de *Brassica Catarina* com baixa concentração de ácido erucico e 99,5% para o óleo de *Brassica Catarina* com alta concentração de ácido erúxico.

MARCHETTI *et al.* (2007) utilizaram resinas básicas em seus estudos de esterificação heterogênea. As variáveis de processo, como concentração inicial de catalisador, temperatura de reação, relação molar álcool/óleo e quantidade de ácidos graxos livres foram avaliadas. Foram utilizadas como catalisadores a resina Dowex mono esférico 550 e a resina Dowex upcore Mono A 625 para posterior comparação. Os reagentes empregados foi óleo de girassol refinado, ácido oléico puro, ácido sulfúrico e etanol anidro. O óleo reacional é constituído por 10% de ácido oléico e 90% de óleo de girassol para obter óleo ácido. Para a reação em batelada, foi usado um reator em escala de bancada com volume de 500mL. O sistema contém camisa de aquecimento que foi usada para manter a temperatura com erro de $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$. O óleo foi alimentado no reator para o pré-aquecimento antes da mistura álcool/catalisador ser adicionada. Quando o óleo alcançou a temperatura desejada, o catalisador e o álcool foram adicionados no reator e a reação foi iniciada. Uma vez que as amostras são extraídas do reator, elas são lavadas com água para encerrar a reação e separar o catalisador e o álcool da fase do óleo. Para melhorar a separação das fases, as amostras foram centrifugadas por 20 minutos. Depois dos procedimentos reacionais, o produto final foi separado para as análises. Os melhores resultados de conversão foram obtidos com relação molar

álcool/óleo de 6,128:1, concentração inicial de catalisador de 7,053%, tempo de reação de 120 minutos, temperatura de reação de 45°C e velocidade de agitação de 200 rpm. A quantidade de ácidos graxos livres, dentro da faixa estudada (2,812, 9,9428 e 27,22%), não apresentou influência na conversão final. A resina Dowex mono esférico 550 se mostrou mais ativa, atingido uma conversão final de cerca de 80% contra uma conversão de cerca de 20% para a resina Dowex upcore Mono A 625.

VICENTE *et al.* (2007) realizaram a síntese de ésteres metílicos do óleo de girassol utilizando o hidróxido de potássio como catalisador. Para isso, foram avaliadas a temperatura de reação, concentração inicial de catalisador e relação molar álcool/óleo. Em seus experimentos utilizaram um reator com um volume de 500mL, com três saídas, que inicialmente, foi alimentado com uma quantidade desejada de óleo de girassol. O catalisador dissolvido em metanol foi adicionado no reator em agitação. A reação foi iniciada assim que a solução foi adicionada no reator. Após uma hora de reação a mistura foi transferida para funil de separação e permaneceu por duas horas para formação das camadas. Depois de removida a camada de glicerol, a camada de ésteres metílicos foi lavada com água para remover o metanol, catalisador e glicerol residuais. A fase de ésteres metílicos foi então analisada para calcular a pureza e a conversão do biodiesel. Os resultados mostraram que, dentro da faixa estudada, as três variáveis têm influência positiva na pureza do biodiesel. Para a conversão, a temperatura e a concentração inicial de catalisador apresentaram influência negativa e positiva para a relação molar, dentro da faixa investigada. A figura 9 apresenta os resultados. Os melhores resultados de pureza e conversão, 100% e 98,4%, respectivamente, foram obtidos a uma temperatura de reação de 25°C, concentração inicial de catalisador de 1,3% e relação molar metanol/óleo de girassol de 6:1.

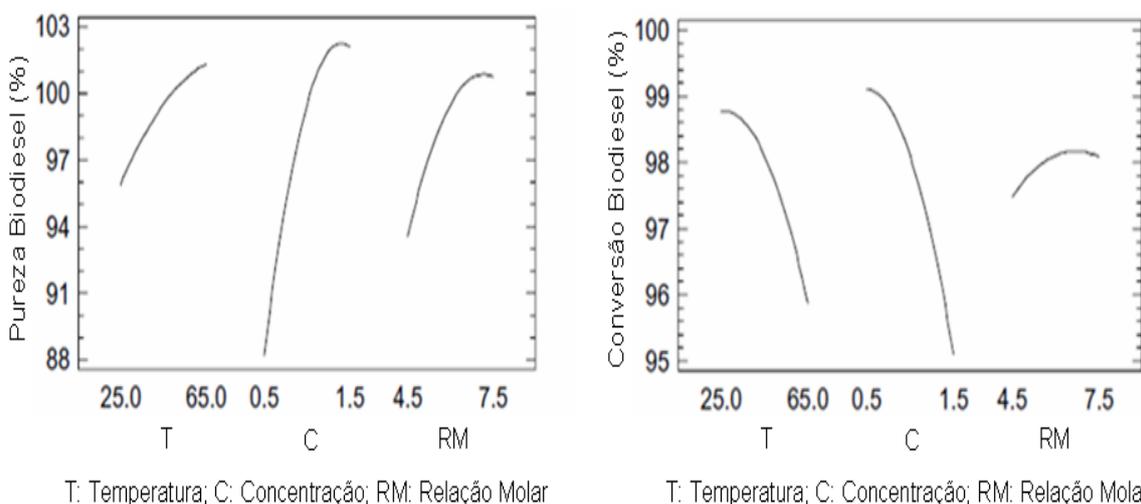


Figura 9 - Influência da temperatura, concentração de catalisador e relação molar na conversão e pureza do biodiesel. Fonte: VICENTE et al. (2007)

Os autores continuaram os estudos realizando um balanço material para síntese dos ésteres metílicos do óleo de girassol usando hidróxido de potássio como catalisador. Focaram o balanço material para avaliar a influência das condições de operação; temperatura, concentração inicial de catalisador e relação molar metanol/óleo de girassol, na conversão e na perda de conversão na produção de biodiesel. Os resultados revelaram que, dentro da faixa estudada, tanto a concentração inicial de catalisador, quanto a temperatura tem influência negativa na conversão de biodiesel e, consequentemente, positiva na perda de conversão para a saponificação e dissolução no glicerol. A relação molar não apresentou influência. A figura 10 apresenta a influência

destas variáveis, como também, as suas interações. Pode ser visto que, quanto maior for o valor da interação entre a temperatura e a concentração inicial de catalisador menor será a conversão final, representada em (A). Maior será a perda de conversão, tanto pela saponificação dos triglicerídeos, quanto pela dissolução no glicerol, representados em (B) e (C), respectivamente.

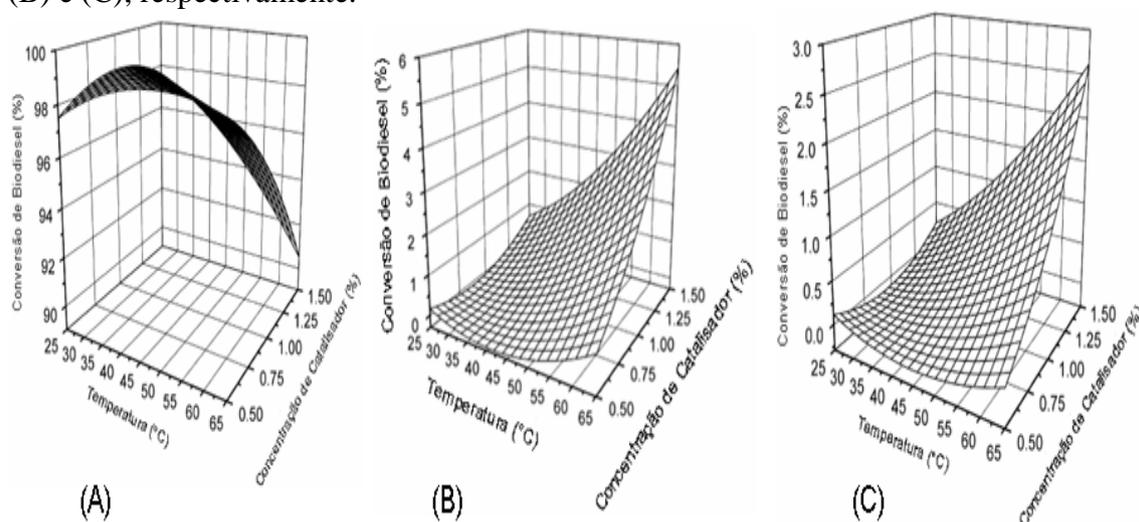


Figura 10 - Influência da temperatura de reação, concentração de catalisador e suas interações. (A) Valores de conversão molar de biodiesel; (B) Perda de conversão molar pela saponificação dos triglicerídeos; (C) Perda de conversão pela dissolução no glicerol. Fonte: VICENTE et al. (2007)

DUBÉ *et al.* (2007) verificaram o efeito da concentração inicial de catalisador e temperatura de reação, com uma concentração de 1% p/p de NaOH como catalisador, para a transesterificação do óleo de canola com metanol, onde foi obtida conversões de até 96%. A comparação com o catalisador ácido sulfúrico (H_2SO_4) com a mesma concentração e condições de processo mostrou que o catalisador básico fornece uma conversão muito mais elevada que o catalisador ácido, que atingiu conversões de até 64%.

SINHA *et al.* (2007) utilizaram os óleos vegetais que contêm primordialmente triglicerídeos, como o óleo não comestível de farelo de arroz. Os estudos do rendimento do processo foram conduzidos com NaOH como catalisador para avaliar o efeito de diferentes parâmetros como temperatura de reação, tempo de reação, relação molar álcool/óleo e a quantidade de catalisador na conversão em ésteres, assim como a extensão da conversão (representada pela viscosidade do éster). A velocidade de agitação foi mantida constante em 1.100 rpm para cada experimento. A temperatura de reação variou entre 50, 55, 60 e 65°C. Os parâmetros como relação molar de metanol/óleo de 9:1, tempo de reação de uma hora e 0,75% de NaOH (p/p óleo) foram mantidos constantes. Encontrou-se que a conversão dos ésteres diminuiu com temperaturas de reação acima de 55°C. Foi observado um insignificante aumento da viscosidade do éster com a variação da temperatura de reação. Diversos pesquisadores relataram que o aumento da temperatura influencia a reação de uma maneira positiva (SRIVASTAVA & PRASAD, 2000; FREEDMAN *et al.*, 1984; CANAKCI & VAN, 1999 e ENCINAR *et al.*, 2005). Enquanto DORADO *et al.* (2004) observaram que a conversão em ésteres de *Brassica carinata* utilizando KOH como catalisador diminuiu lentamente com a temperatura de reação acima de 50°C. Nos experimentos, a relação molar álcool/óleo variou de 6:1 a 15:1 em etapas de 3:1. Observou-se que a conversão em ésteres aumenta com o aumento da relação molar e, para baixas relações molares, a

conversão de ésteres é sensível a concentração de NaOH. O ganho incremental na conversão em ésteres diminui com relações molares elevadas. Resultados similares foram relatados por outros pesquisadores (FREEDMAN *et al.*, 1984, ENCINAR *et al.*, 2005 e DORADO *et al.*, 2002). A viscosidade do éster não varia significativamente com a relação molar, mas para 0,5% de NaOH, a viscosidade do éster produzido foi mais elevada do que o limite da ASTM para a viscosidade do biodiesel (6cSt) (ASTM D6751). O tempo do processo variou de 45 a 105 minutos em etapas de 15 minutos para investigar a influência do tempo na conversão e na viscosidade do éster. Observou-se que, quando o tempo de reação foi maior que uma hora, a conversão em ésteres diminuiu lentamente, mas não se observou nenhum efeito significativo na viscosidade do éster. E, finalmente, para avaliar a influência da quantidade inicial de catalisador na conversão e viscosidade do éster, a concentração foi variada de 0,5% a 1,5% em etapas de 0,25%. A temperatura e o tempo de reação foram mantidos constantes, 55°C e uma hora, respectivamente. Observou-se que a conversão diminui quando a quantidade de catalisador aumenta de 0,5 para 1,5%. A conversão em éster diminui, drasticamente, quando a concentração de NaOH está acima de 1% e reduz para quase 50% para concentração de 1,5%. A viscosidade diminui primeiramente para concentrações de 0,75%, e depois se mantém quase constante (entre 5-6 cSt). Por isso, para concentrações de 0,75% de NaOH, a viscosidade do biodiesel encontra-se dentro dos limites da ASTM. Excesso de NaOH reduz a conversão e também aumenta os custos no processo de purificação. Resultados similares foram relatados por ENCINAR *et al.* (2005) para a mistura de óleo de oliva e girassol e DORADO *et al.* (2004) para óleo de *Brassica carinata* utilizando KOH como catalisador. O efeito de cada variável na conversão e na viscosidade do éster foi avaliado ao manter as outras variáveis constantes. Os resultados de conversão em éster (%p/p) foram relacionados ao peso do óleo de farelo de arroz no início da reação. As melhores condições de processo encontradas para a conversão do biodiesel foi com uma relação molar metanol/óleo de 9:1, concentração inicial de catalisador (NaOH) de 0,75% (p/p), temperatura de reação de 55°C e tempo de reação de uma hora. Os resultados de conversão e viscosidade para estas condições de operação foram de, aproximadamente, 90% (p/p) e 5,29 (cSt), respectivamente. Outros autores, segundo SINHA *et al.* (2007), relataram que a reação de transesterificação começa muito rápida e quase 80% de conversão ocorre nos primeiros 5 minutos, e depois de uma hora, é obtida uma conversão entre 93 – 98% de triglicerídeos em ésteres (SRIVASTAVA & PRASAD, 2000; MA & HANNA 1999; FREEDMAN *et al.*, 1984; ALCANTARA *et al.*, 2000; ENCINAR *et al.*, 2005).

XINGZHONG *et al.* (2007) realizaram a transesterificação do óleo de semente de uva com alto teor de AGL e aperfeiçoaram a metodologia para a máxima conversão. Para isso, conduziram os experimentos em escala laboratorial com frascos de 500mL com três saídas, equipado com um condensador, um agitador e um termômetro. Os frascos foram colocados em um banho com escala de temperatura de 25 a 65 ±1°C. Nestes experimentos foram vistos que a transesterificação alcalina não pode ocorrer sempre que o conteúdo de ácidos graxos livres (AGL) no óleo esteja maior que 2%. A água no óleo também pode resultar em formação de sabão (RAMADHAS *et al.*, 2005 e MA & HANNA, 1999). Neste estudo, o método de refino por destilação foi primeiramente usado para reduzir os AGL para menos de 2% antes da reação de transesterificação e o conteúdo de água foi removido por secagem a vácuo. O produto da primeira etapa, contendo 1,15% de AGL e 0,062% de água, foi preparado para a segunda etapa de transesterificação com catalisadores alcalinos. A máxima conversão de 83,34% foi obtida com uma relação molar metanol/óleo de 6,5:1, concentração de

catalisador de 1% (p/p de óleo), tempo de reação de 65,4 minutos e temperatura de 48,2°C.

OLIVEIRA *et al.* (2008) promoveram a transesterificação direta de triglicerídeos do óleo de soja refinado e óleo de grãos de café defeituosos e saudáveis com o propósito de produzir ésteres alquílicos de ácidos graxos de cadeias longas com metanol e etanol. O tipo de álcool empregado e o tempo de reação foram os parâmetros estudados. O catalisador utilizado foi o metóxido de sódio, com uma concentração de 1%, para os óleos de soja e óleo de café saudável (baseado no peso de óleo), e para o óleo de café defeituoso, foi adicionada uma concentração maior de catalisador devido a uma maior concentração de ácidos graxos livres. A relação molar álcool/óleo de 6:1 foi utilizada para ambos os álcoois. As temperaturas analisadas foram de 25, 55 e 60°C. As reações de transesterificação foram realizadas em um reator cilíndrico de 500mL com três saídas, agitação mecânica e aquecimento por banho de água quente. A água no banho foi controlada a temperatura média desejada (55°C usando metanol e 60°C usando etanol). Os resultados de conversão obtidos, para os três óleos analisados, podem ser visualizados na Tabela 10. O melhor resultado de conversão foi com o óleo de soja, que atingiu 96,1% de conversão, utilizando metanol como solvente, temperatura de reação de 25°C e tempo de reação de uma hora. Para o óleo de café saudável, a melhor conversão atingida foi de 70,1%, com as mesmas condições de processo para o óleo de soja, e finalmente, utilizando o óleo de café defeituoso, a melhor conversão atingida foi de 73,8% de conversão, nas mesmas condições de processo.

Tabela 10 - Resultados de conversão para os óleos de soja, café saudável e café defeituoso.

Óleo de soja		Óleo de café saudável		Óleo de café defeituoso	
Condições de reação	Conversão de éster (%)	Condições de reação	Conversão de éster (%)	Condições de reação	Conversão de éster (%)
MetOH 25°C 1 h	96,1	MetOH 25°C 1 h	70,1	MetOH 25°C 1h	73,8
MetOH 25°C 2 h	95,7	MetOH 25°C 2 h	68,4	MetOH 25°C 2h	71,3
MetOH 55°C 0,5 h	81,2	MetOH 55°C 0,5 h	62,3	MetOH 55°C 0,5h	68,4
MetOH 25°C 1 h	80,4	MetOH 25°C 1 h	60,4	MetOH 25°C 1h	71,0
EtOH 25°C 1 h	84,0	EtOH 25°C 1 h	35,0	EtOH 25°C 1h	72,2
EtOH 25°C 2 h	87,2	EtOH 25°C 2 h	45,2	EtOH 25°C 2h	73,0
EtOH 60°C 0,5 h	82,7	EtOH 60°C 0,5 h	63,9	EtOH 60°C 0,5h	55,2
EtOH 60°C 1 h	85,2	EtOH 60°C 1 h	64,2	EtOH 60°C 1h	71,1

Fonte: OLIVEIRA *et al.* (2008)

BERCHMANS & HIRATA (2008) realizaram a transesterificação em uma e em duas etapas. A transesterificação em uma etapa foi feita para o processo de produção de éster metílico de óleo de palma cru, óleo de coco e o óleo da semente de *Jatropha Curcas* (OSJC). Neste trabalho, extensivos experimentos preliminares com amostras de

óleos vegetais identificaram que é mais eficiente fixar a temperatura da reação em 65°C, taxa de agitação de 400 rpm e tempo de reação de 2 horas. Foram estudadas diferentes relações de catalisador NaOH /óleo (0,5 a 3,0% p/p) e diferentes relações molares metanol/óleo (10%, a 40% p/p) para investigar a influência no rendimento de ésteres metílicos. Os melhores resultados de conversão para o óleo de palma cru e óleo de coco, foram com 1% de catalisador e relação molar de 28%, atingindo 85 e 87% de rendimento, respectivamente, e para o óleo de *Jatropha Curcas*, os melhores resultados foram com 3,3% de catalisador e relação molar de 70%, atingindo uma conversão de 55%. No processo em duas etapas, o processo de esterificação ácida é seguido pelo processo de transesterificação alcalina. O catalisador ácido utilizado no processo foi o ácido sulfúrico (H₂SO₄) com uma concentração de 1% (p/p), relação molar metanol/óleo de 0,6% (p/p), tempo de reação de uma hora e temperatura de 50°C. A concentração de AGL foi reduzida para menos de 1%. Os resultados foram condizentes com os relatados por CHADGE & RAHEMAN, (2005) e VELJKOVIC´ *et al.* (2006), onde a esterificação completa de AGL dos óleos vegetais foi alcançada com a temperatura de 50 °C, relação catalisador/óleo de 1% (p/p), utilizando como catalisador ácido sulfúrico e tempo de reação de uma hora. No segundo estágio, a relação ótima de NaOH/óleo e relação molar metanol/óleo foram estudadas. O óleo produzido no primeiro estágio foi colocado em um reator de vidro e aquecido a 50°C. A solução de NaOH/metanol foi previamente aquecida a 50°C e então adicionada ao óleo aquecido. A mistura reacional foi aquecida e agitada novamente a 65,0 ± 0,5°C e 400 rpm, respectivamente, por duas horas. Os melhores resultados obtidos neste processo foi com uma relação catalisador/óleo de 1,4% (p/p) e relação molar metanol/óleo de 24% (p/p), atingindo uma conversão de 90%.

RASHID & ANWAR (2008) investigaram os efeitos das principais variáveis na conversão dos ésteres metílicos do óleo da semente de uva. Para isso, realizaram a transesterificação em um reator de fundo redondo de um litro, equipado com termostato, agitador mecânico, sistema de tomada e condensação da amostra. Esta instalação está consistente com a literatura descrita por ENCINAR *et al.* (1999). Para a avaliação da concentração de KOH e NaOH na reação de transesterificação, a concentração variou de 0 a 1,5% (baseado no peso do óleo). As condições de reação durante todo o processo foram fixadas com tempo de reação de 120 minutos, temperatura de reação de 65°C, relação molar metanol/óleo de 6:1 e velocidade de agitação de 600 rpm. Foi verificado o efeito do tipo de catalisador (hidróxido de sódio, hidróxido de potássio, metóxido de sódio e metóxido de potássio) na conversão do éster. Foi observado que o catalisador hidróxido de potássio exibe o melhor comportamento, gerando uma máxima conversão de 96%, com 1% de KOH. Com o aumento da concentração de catalisador, há uma diminuição da conversão em ésteres, de acordo com os resultados de DORADO *et al.* (2004). Os hidróxidos apresentaram um rendimento mais elevado do que os metóxidos correspondentes, o que está condizente com os resultados de NYE *et al.* (1992) e TOMASEVIC & SILER-MARINKOVIC (2003), no processo de transesterificação do óleo de fritura usando diferentes álcalis. As conversões de ésteres metílicos versus tempo em diferentes relações molares de metanol/óleo foram avaliadas entre 3:1, 6:1, 9:1, 12:1, 15:1, 18:1 e 21:1. Contudo, a máxima conversão de éster foi obtida com a relação molar 6:1. Quando a relação molar varou de 3:1 para 6:1, a conversão em éster aumentou de 57,0 para 96,0%. Pode ser observado que relações molares maiores requerem mais tempo para a separação das fases. O excesso de metanol dificulta a separação por gravidade de modo que o rendimento aparente dos ésteres diminui. Isso porque parte do glicerol permanece na fase do biodiesel (LEUNG & GUO, 2006). Por esta razão, os melhores resultados foram obtidos com a relação molar de metanol/óleo

de 6:1. Os resultados obtidos estão de acordo com os relatados por ZHANG *et al.* (2003b), FREEDMAN *et al.* (1984) e BOOCOOCK *et al.* (1996). MEHER *et al.* (2006) e USTA (2005) alcançaram altas conversões em ésteres utilizando a relação molar de 6:1 na metanólise do óleo da semente de *P. pinnata* e de tabaco, respectivamente. Na etanólise do óleo de fritura, ENCINAR *et al.* (2005) obtiveram conversões de 94,2%, usando a relação molar etanol/óleo 6:1 e 1,0% de hidróxido de potássio como catalisador. Para o efeito da temperatura de reação na conversão, foram avaliadas as temperaturas de 35, 50 e 65°C. Em todos os experimentos, a relação molar de metanol/óleo foi de 6:1 e 1,0% de KOH como catalisador. Alcoólises alcalinas de óleos vegetais são, normalmente, realizadas próximo do ponto de ebulição do álcool (SRIVASTAVA & PRASAD, 2000; PRAMANIK, 2003). Depois de cinco minutos de reação, a variação na conversão dos ésteres a 65, 50 e 35°C foi de 68,0; 65,0 e 63,5%, respectivamente. Depois de duas horas de reação, sob as mesmas temperaturas, as conversões foram 96,0, 93,2 e 90,6%, respectivamente. Constatando assim, que a temperatura tem influência positiva na conversão. KARAOSMANOGLU *et al.* (1996) e ENCINAR *et al.* (1999) também investigaram tendências similares durante a otimização da transesterificação para a produção de biodiesel usando óleo de semente de uva e óleo de *Cynara cardunculus*, respectivamente. Os melhores resultados foram obtidos com 1% de catalisador (KOH), relação molar metanol/óleo de 6:1, temperatura de reação de 65°C, taxa de agitação de 600 rpm e tempo de reação de duas horas, atingindo uma conversão máxima de 96% de biodiesel.

Em outro estudo, RASHID *et al.* (2008) avaliaram o efeito das seguintes variáveis; relação molar álcool/óleo, tipo de catalisador, concentração inicial de catalisador e temperatura de reação para a transesterificação do óleo de girassol com metanol. Com 500g de óleo, o tempo de reação de 120 minutos e a taxa de agitação de 600 rpm foram os mesmos para todos os experimentos. Os catalisadores avaliados foram NaOH, KOH, NaOCH₃ e KOCH₃. Os resultados revelaram que a melhor temperatura de reação, dentro da faixa estudada, foi de 60°C, condizente com os resultados descritos por JEONG *et al.* (2004), que indicam que a transesterificação alcalina de óleos vegetais é mais eficiente no ponto de bolha do álcool. Esses resultados são relativamente diferentes com os relatados por ANTOLÍN *et al.* (2002), para a transesterificação do óleo de girassol a temperatura foi de 70°C. Para a avaliação do tipo de catalisador, foi utilizada uma concentração de 1%. Os resultados mostraram que o NaOH apresentou-se como sendo o mais eficiente dentre os analisados, fornecendo o maior grau de conversão. Após a escolha do catalisador, foi avaliado a concentração inicial de catalisador, que variou entre 0 e 1,5% (p/p), resultando em 1% como a melhor concentração. Altas concentrações de catalisador, como 1,25 e 1,5%, apresentaram efeitos negativos na conversão e na qualidade dos ésteres, o que está de acordo com o relatado por DORADO *et al.*, (2004), para a metanólise do óleo de *Brassica carinata*, para a metanólise do óleo de semente de uva (RASHID & ANWAR, 2008), e para a metanólise e etanólise do óleo de *C. cardunculus L.* (ENCINAR *et al.*, 1999). Os resultados obtidos neste estudo são apresentados na Tabela 11. O catalisador que apresentou melhor eficiência foi o NaOH, atingindo uma conversão de 97,1%, com concentração de 1% de catalisador, relação molar de 6:1 e temperatura de reação de 60°C.

Tabela 11 - Resultados de conversão obtidos dos diferentes catalisadores testados, com diferentes relações molares e concentrações de catalisador.

Temperatura de Reação (°C)	Relação molar Metanol/óleo	Catalisador (% p/p)	Tipo de Catalisador	Conversão (%)
60	6:1	1,00	KOH	86,7±9
60	6:1	1,00	KOCH ₃	90,0±0,7
60	6:1	1,00	NaOCH ₃	82,7±1,1
30	6:1	1,00	NaOH	90,9±0,8
45	6:1	1,00	NaOH	92,8±1,0
60	6:1	1,00	NaOH	97,1±0,9
60	3:1	1,00	NaOH	61,5±0,7
60	9:1	1,00	NaOH	93,0±1,2
60	12:1	1,00	NaOH	86,0±1,5
60	15:1	1,00	NaOH	83,8±1,2
60	18:1	1,00	NaOH	81,0±0,8
60	6:1	0,25	NaOH	51,6±1,0
60	6:1	0,50	NaOH	65,0±0,8
60	6:1	0,75	NaOH	92,9±0,9
60	6:1	1,25	NaOH	82,7±1,5
60	6:1	1,5	NaOH	78,1±1,2

BOUCHER *et al.* (2009) realizaram a transesterificação do óleo de canola residual em duas etapas. Na primeira etapa, a concentração de ácidos graxos livres foi reduzida de 5% para menos de 0,5% utilizando um catalisador ácido (HCl). Na segunda etapa utilizaram um novo reator-separador para a produção bifásica de biodiesel e glicerol em fluxo contínuo em escala piloto. Foi obtida uma alta conversão de 99% do óleo pré-tratado, com uma taxa de alimentação de 1,2 L/minutos. O experimento foi realizado com temperatura de 50°C, relação molar metanol/óleo de 6:1, concentração de catalisador (KOH) de 1,3% e tempo de reação de seis horas, para 450 L de óleo alimentado. A taxa de remoção do glicerol variou entre 70 a 99%.

2.6 USO DAS MICROONDAS EM LABORATÓRIOS QUÍMICOS

O desenvolvimento da tecnologia de microondas ocorreu, principalmente, durante a II Guerra Mundial. Os fornos de microondas começaram a ser utilizados para aquecimento de alimentos na década de 50 e, somente a partir dos anos 80, esse tipo de energia passou a ser utilizado em laboratórios químicos (KINGSTON & JASSIE, 1988).

Os fornos de microondas são utilizados para diversas finalidades, tais como secagem de amostras (REH & GERBER, 2003; ORTIZ *et al.*, 2002), sínteses (RAO *et al.*, 2003; SUBASSI *et al.*, 2003), extração de compostos orgânicos (CONCHA-GRANA *et al.*, 2003; SHU *et al.*, 2003) e mineralização de amostras orgânicas (McCARLTHY *et al.*, 1991; ALONSO *et al.*, 1992; COSTA *et al.*, 2001) e inorgânicas (KLOCK & LAMOTHE, 1986; RANTALA & LORING, 1989).

Os princípios envolvidos no aquecimento por microondas englobam conceitos químicos e físicos, tais como temperatura, ligação química, estrutura molecular, momento de dipolo, polarização, capacidade calorífica e constante dielétrica (WATKINS, 1983).

Segundo ROUSSY & PEARCE (1995) e ARRUDA & SANTELLI (1997), as microondas estão na faixa do espectro eletromagnético que compreende aos comprimentos de ondas entre 0,1 a 100 cm. Esta energia é uma radiação

eletromagnética não-ionizante que provoca movimento das espécies em solução pela migração dos íons e/ou rotações de dipolo, causadas pelo elevado número de vezes em que o campo eletromagnético se alterna (em um forno de microondas doméstico isso ocorre $4,9 \times 10^9/s$). Devido a esse mecanismo de estresse induzido, ocorre o aquecimento, que é produzido pela interação entre as microondas e as moléculas da amostra. Fica claro que, para que haja aquecimento, é necessário a presença de moléculas polares e íons em solução (ARRUDA & SANTELLI, 1997). As microondas são radiações eletromagnéticas não-ionizantes nas bandas de frequência entre 0,3 e 300 GHz (KINGSTON & JASSIE, 1988; ROUSSY & PEARCE, 1995). Quatro delas são utilizadas nas áreas industriais e científicas: 915 ± 25 ; 2450 ± 13 ; 5800 ± 75 e 22125 ± 125 MHz. Destas, a frequência de 2450 ± 13 MHz é a mais comum, inclusive, nos fornos de microondas caseiros. Normalmente, a energia que um sistema de microondas emite está entre 600 - 700 W. Essa radiação não-ionizante causa migração de íons e rotação de dipolos, mas não causa mudanças na estrutura molecular (KINGSTON & JASSIE, 1988) e segundo ROSINI *et al.* (2004), a radiação microondas tem frequência na faixa de 10^3 a 10^4 MHz. A Figura 11 ilustra a faixa das microondas no espectro eletromagnético, incluindo três bandas de frequência típicas: a frequência ultra-alta (UHF – *ultra high frequency*: 300 MHz a 3 GHz), a frequência super-alta (SHF – *super high frequency*: 3 a 30 GHz) e a frequência extremamente alta (EHF – *extremely high frequency*: 30 a 300 GHz) (MONTSERRAT *et al.*, 2008).

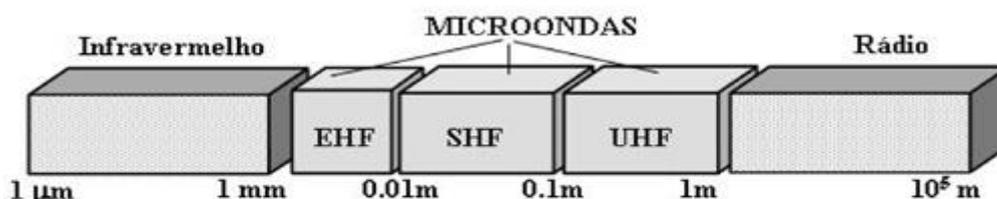


Figura 11 - Microondas no espectro eletromagnético. Fonte: MONTSERRAT *et al.*, (2008)

O aquecimento de um material por irradiação com microondas se dá devido à interação da onda eletromagnética com o dipolo elétrico da molécula. Um importante atributo do aquecimento por microondas é a absorção direta da energia pelo material a ser aquecido (WHITTAKER, 2002). Assim, o aquecimento por microondas é seletivo e dependerá, principalmente, da constante dielétrica e da frequência de relaxação do material (BARBOZA *et al.*, 2001).

Segundo KINGSTON & JASSIE (1988) e BARBOZA *et al.* (2001), para entender simplificada e o aquecimento de uma substância por microondas, pode-se fazer uma analogia ao que acontece quando as moléculas são submetidas à ação de um campo elétrico. As moléculas que possuem momento de dipolo elétrico ou que podem ter momentos dipolares induzidos tendem a se alinhar com o campo e quando o campo elétrico é removido, ocorre uma relaxação dielétrica, ou seja, as moléculas retornam ao seu estado inicial, não alinhado, dissipando a energia absorvida na forma de calor. Se um material possui um valor maior de constante dielétrica, a princípio, maior quantidade de energia pode ser armazenada.

Segundo BERLAN (1995), THUÉRY (1989) e KU (2002), durante o aquecimento dielétrico, as radiações penetram no material de forma que a transferência de calor acontece desde o seio do material até a superfície do mesmo. Este tipo de transferência causa o aquecimento em massa do material e um rápido aumento da sua temperatura, diferentemente do aquecimento convencional, no qual as taxas de

aquecimento são mais lentas e dependem da condutividade térmica do material, das diferenças de temperatura criadas ao longo do material e das correntes convectivas.

Na faixa das microondas, as energias correspondentes aos fótons são insuficientes para provocar a ruptura de ligações químicas e a conseqüente modificação da estrutura das moléculas. Neste sentido, fenômenos de ativação molecular, como os encontrados nos processos fotoquímicos, são pouco prováveis de ocorrer via irradiação por microondas (MEREDITH, 1988; BERLAN, 1995). De fato, o efeito que as microondas ocasionam é baseado na reorganização das cargas das moléculas polares (polarização) e dos íons livres de materiais dielétricos, induzida pelo campo elétrico das radiações.

A composição de cada material e o seu estado físico (líquido ou sólido) determinam o tipo de deslocamento das cargas, assim como sua capacidade em transformar a energia das microondas em calor. Para materiais constituídos de moléculas polarizáveis, os dipolos se alinham na direção do campo elétrico quando este se encontra ativo e se deslocam de forma aleatória quando o campo se anula. A variação cíclica desta orientação promove o movimento rotacional dos dipolos como resultado da ação do campo elétrico e das forças de interação entre as moléculas (MEREDITH, 1988, THUÉRY, 1989 e BARBOZA *et al.*, 2001). Esta energia será transformada em calor, devido ao atrito dos dipolos com as moléculas vizinhas. Este mecanismo é conhecido como aquecimento por rotação de dipolo (GABRIEL *et al.*, 1998; STUERGA & DEMOTTE, 2002) ou aquecimento dielétrico (MEREDITH, 1988, THUÉRY, 1989 e BARBOZA *et al.*, 2001).

Em um campo de fases alternadas, como é o caso de uma onda eletromagnética, a orientação molecular varia ciclicamente, sendo que, para um forno de microondas com frequência de 2450 MHz, que é a frequência adotada em fornos domésticos e laboratoriais, ocorrem 10^9 orientações/s (WATKINS, 1983). Para esta frequência, o único parâmetro capaz de influenciar as propriedades dielétricas é a temperatura do sistema, que aumenta durante o aquecimento do material. Tanto a agitação térmica do sistema, quanto as forças intermoleculares viscosas são afetadas pelo incremento de temperatura do material, o que resulta na diminuição dos tempos de relaxação dos dipolos (ROUSSY & PEARCE, 1995; GABRIEL *et al.*, 1998; STUERGA & DEMOTTE, 2002).

Para a maioria dos líquidos relativamente polares (e.g. água, etanol, tolueno, xileno, acetona,...), o aumento de temperatura conduz à diminuição das propriedades dielétricas e, conseqüentemente, à menor eficiência do aquecimento dielétrico (HAYES, 2002).

Por outro lado, quando a amostra irradiada comporta-se como um semicondutor elétrico (por exemplo, soluções eletrolíticas, líquidos iônicos), os íons podem se movimentar através do material acompanhando as mudanças no campo elétrico. As correntes elétricas resultantes produzem o aquecimento da amostra, devido à resistência elétrica. Este mecanismo é conhecido por condução iônica (GABRIEL *et al.*, 1998 e STUERGA & DEMOTTE, 2002). Para materiais baseados neste mecanismo, a condutividade elétrica e, conseqüentemente, as taxas de aquecimento aumentam com a concentração de espécies iônicas. Ao contrário do mecanismo de rotação do dipolo, o aumento de temperatura durante o aquecimento do material resulta no incremento da mobilidade dos íons e, conseqüentemente, na maior eficiência do aquecimento através do mecanismo de condução iônica.

Para BERLAN (1995) e STUERGA & GAILLARD (1996), uma característica marcante do aquecimento dielétrico é sua seletividade a certos tipos de materiais. No caso particular de misturas, o aquecimento preferencial de certos componentes pode

resultar na formação de pontos quentes no interior da amostra, ou seja, regiões cuja temperatura é nitidamente superior à temperatura média da amostra.

Acredita-se que esta forma peculiar de aquecimento seja responsável por uma série de efeitos observados nos processos conduzidos via microondas. Dentre estes efeitos, a literatura aponta o aumento da temperatura de ebulição de alguns líquidos (FINI & BRECCIA, 1999; DE LA HOZ, 2005), maiores velocidades reacionais em certas sínteses (DE LA HOZ, 2005; SANSEVERINO, 2002) e o aumento da regioselectividade em reações orgânicas (SANSEVERINO, 2002; LOUPY *et al.*, 2001). Este caráter seletivo das microondas tem sido aproveitado para a condução de reações catalíticas sobre suportes sólidos em ausência de solventes (FINI & BRECCIA, 1999; SANSEVERINO, 2002 e GRAEBIN & EIFLER-LIMA, 2005). Neste caso, os reagentes são aquecidos seletivamente pelas microondas, permitindo que a reação seja conduzida a altas temperaturas com mínima degradação térmica do suporte, quando os mesmos possuem baixa capacidade de absorção de radiação.

O instrumento, normalmente, usado no aquecimento de amostras para as diversas aplicações analíticas, consiste de seis componentes básicos: o gerador de microondas (magnetron), o guia de ondas, a cavidade do forno, o agitador, um circulador e um exaustor de ar. As microondas são produzidas pelo magnetron, propagadas através do guia de ondas, e inseridas diretamente dentro da cavidade do forno onde o agitador as distribui em diferentes direções sendo, então, absorvidas pelas moléculas de amostras e solventes (KINGSTON & JASSIE, 1988).

Devido ao alto custo dos equipamentos desenvolvidos para aplicações laboratoriais, freqüentemente são empregados fornos de microondas domésticos. Esses equipamentos não possuem uma distribuição uniforme da radiação microondas, pois não foram projetados para tal finalidade. Eles produzem interferência entre as microondas e, com isso, algumas partes do forno recebem maior incidência de ondas que outras (BARBOZA *et al.*, 2001). Além disso, os fornos de microondas desenvolvidos para trabalhos laboratoriais possuem dispositivos de segurança como sensores de gases na cavidade, porta retrátil para alívio de pressão e auto-fechamento, frascos reacionais capazes de suportar elevadas pressões (até 100 atm), altas temperaturas (até 260 °C) e inércia química frente a ácidos concentrados (ROSINI *et al.*, 2004).

2.7 TRANSESTERIFICAÇÃO ALCALINA UTILIZANDO AS MICROONDAS

A tecnologia mais comumente utilizada para a transesterificação de triglicerídeos é baseada no uso de processo em batelada (VICENTE *et al.*, 2005 e EEREÉ, 2005). Estes processos são simples, mas requerem reatores de grandes volumes e levam longos tempos de reação (ANTOLÍN *et al.*, 2002; ENCINAR *et al.*, 2002; VICENTE, *et al.*, 2004; ZHANG, *et al.*, 2003a; FREEDMAN *et al.*, 1986; KUSY, 1982). Boas conversões de biodiesel (90 a 97%) são obtidas entre 2 e 4 horas, mas o maior inconveniente é o alto consumo de energia e alta relação molar de álcool/óleo (LERTSATHAPORNSUK, *et al.*, 2008). Devido a estes fatores, o processo de transesterificação contínuo pode ser uma boa oportunidade para reduzir os custos de produção (SERIO *et al.*, 2006).

Recentes publicações sobre reações aceleradas por microondas (LIDSTRÖM *et al.*, 2001; SANSEVERINO, 2002 e VARMA, 2001) mostram que é grande a diversidade de reações beneficiadas por esta tipo de aquecimento (GRAEBIN & EIFLER-LIMA, 2005).

Existem no mercado diferentes fornos de microondas que se adaptam a diversas finalidades, mas com preços elevados que impossibilitam seu uso como equipamento em laboratório. Desta maneira, muitos pesquisadores têm adaptado fornos de microondas (ARRUDA & SANTELLI, 1997) ou utilizado fornos domésticos para fins laboratoriais, com ou sem adaptações (PECORARO *et al.*, 1997).

JEYASHOKE *et al.* (1998) realizaram a transesterificação do óleo de farelo de arroz e utilizaram como catalisador o hidróxido de sódio (1 ou 0,3%). As reações foram realizadas em um forno microondas com 1100W de potência. Foi verificado que a reação pode ser completada em 40 segundos, a uma temperatura de 38°C e com ma relação molar metanol/tolueno de 1:10 (v/v). Os mesmos resultados podem obtidos em 15 segundos quando a temperatura de reação for de 45°C com uma relação metanol/tolueno de 1:3 (v/v) e com 1% de catalisador. Nessas condições a conversão obtida foi de aproximadamente 100%. Com 0,3% de catalisador, o tempo de reação necessário para atingir os mesmos resultados aumenta para 25 segundos.

SAIFUDDIN & CHUA (2004) trabalharam no aperfeiçoamento da produção de ésteres etílicos de óleo de fritura utilizando aquecimento por microondas. Investigaram as melhores condições de reação, como a temperatura, concentração inicial de catalisador e quantidade de álcool em excesso. Após a obtenção das condições ótimas de reação, com a temperatura de 60°C, concentração de 0,5% de hidróxido de sódio (NaOH), relação molar etanol/óleo de 6:1 e agitação vigorosa, atingiram, aproximadamente, 92% de conversão em biodiesel e reduziram o tempo de reação de 75 minutos, pelo método convencional, para 4 minutos com irradiação de microondas.

MAZZOCCHIA *et al.* (2004) testaram as microondas como método para ativar a reação de transesterificação do óleo da semente de uva em ésteres metílicos usando catalisadores heterogêneos. As reações foram realizadas com diferentes catalisadores heterogêneos, KSF, K10, Zeólita 3A, K₂FeO₄ suportado em Fe₂O₃, ZnO suportado em Al₂O₃, SnO e Na₂CO₃. Estudaram a influencia do tempo de reação, da relação molar álcool/óleo e da quantidade de catalisador no rendimento da reação. As reações foram igualmente realizadas com aquecimento tradicional para permitir a comparação com o efeito das microondas. Os resultados obtidos revelaram que o catalisador KSF utilizado nas condições de operação com temperatura de 170°C, relação molar metanol/óleo de 36:1, concentração inicial de catalisador de 10% (p/p) e tempo de reação de uma hora, atingiu 51% de conversão. Com aquecimento convencional, a conversão obtida foi de 32,1%.

Segundo SILVA *et al.* (2006), o uso de fornos de microondas, adaptados ou não, para reações de transesterificação com as características necessárias, encontra-se ainda limitado por motivos técnicos, principalmente no que diz respeito ao tempo de vida útil do magnetron, componente mais caro do forno, responsável por gerar as microondas (MO). Neste trabalho, os autores tiveram o objetivo adaptar um forno de microondas doméstico de modo que pudesse vir a ser utilizado por longos períodos de tempo em reações de transesterificação. O efeito da irradiação de microondas sobre o tempo da reação de transesterificação foi avaliado usando-se como modelo a reação entre β -cetoésteres (**1,2**) e acetonídeos (**3a-f**) sob catálise de argilas naturais de três tipos: esmectita, atapulgita e vermiculita. Como resultado de suas pesquisas, os rendimentos das reações variaram entre 35 e 95%, com um significativo aumento da velocidade de reação, sendo o tempo reacional reduzido em até 88%, quando comparados a trabalhos realizados anteriormente pelo mesmo grupo de pesquisa (FERREIRA *et al.*, 2002).

LEADBEATER & ESTENCEL (2006) prepararam biodiesel a partir da transesterificação da trioleína utilizando um forno de microondas adaptado para reações científicas. As variáveis de processo estudadas foram a relação molar álcool/trioleína,

concentração inicial de catalisador (KOH) e tempo de reação. A temperatura inicial de reação de 50°C foi a mesma para todos os experimentos. A conversão máxima obtida foi de 98% com uma relação molar metanol/trioleína de 6:1, concentração inicial de catalisador de 5% e tempo de reação de cinco minutos.

Segundo HERNANDO *et al.* (2007), tanto a utilização de catalisadores homogêneos quanto catalisadores heterogêneos, quando a reação é realizada sob irradiação de microondas, a transesterificação é eficientemente ativada em curto tempo de reação e, como resultado, uma drástica redução na quantidade de sub-produtos e um curto tempo de separação dos produtos é obtido, e tudo com redução de consumo de energia. Em seus trabalhos de transesterificação do óleo da semente de uva com aquecimento por radiação de microondas obtiveram uma conversão de 92% na presença de 1,3% de NaOH em cinco minutos de reação.

AZCAN & DANISMAN (2007) investigaram a influencia do aquecimento por irradiação de microondas, da concentração inicial de catalisador, da temperatura e tempo de reação, na reação de transesterificação do óleo de semente de algodão, a fim de reduzir o tempo de reação. A irradiação de microondas acelera a reação química e os elevados rendimentos dos produtos são alcançados dentro de um curto período de tempo. Os resultados encontrados foram comparados com os resultados obtidos por sistema de aquecimento convencional. O resultado obtido nos experimentos foi à diminuição do tempo de reação de trinta minutos, no aquecimento convencional, para sete minutos, no aquecimento por microondas, com semelhantes resultados de conversão e pureza do biodiesel. Para as reações de transesterificação usando irradiação de microondas, foi utilizado KOH, como catalisador, nas concentrações de 0,5, 1,0 e 1,5%, a temperatura de reação variou entre 323, 328, 333 e 338K, com tempos de 3, 4, 5, 6, 7 e 8 minutos de reação. A relação molar álcool/óleo de 6:1 foi mantida constante. Os experimentos foram realizados com uma potência de 1200W sob refluxo. Os melhores resultados obtidos pelo aquecimento por microondas, foram 92,4% de conversão e 99,8% de pureza, utilizando 1,5% de KOH, temperatura de 333 K e tempo de sete minutos. Com aquecimento convencional, utilizando a mesma concentração de KOH e temperatura de reação, a conversão obtida foi de 91,4% e pureza de 99,9%, em trinta minutos de reação.

MICHAEL *et al.* (2007) verificaram se, usando instrumento científico de microondas disponível no comércio, seria possível preparar biodiesel rapidamente e com boas conversões. Relataram em seus resultados experimentais que as condições ótimas de preparação de biodiesel em batelada e em fluxo contínuo são com uma relação molar óleo vegetal/álcool de 1:6, 1% de KOH como catalisador, temperatura de 50°C e tempo de reação de um minuto. Nestas condições de reação foram analisados três taxas de fluxo, 2 L/min em um vaso de 2 L, atingindo uma conversão de 97,9%, 2 L/min em um vaso de 4 L, atingindo uma conversão de 97,9% e 7,2 L/min em um vaso de 4 L, atingindo uma conversão de 98,7%.

PERIN *et al.* (2008) procuraram uma alternativa mais limpa às sínteses clássicas, apresentaram uma metodologia para transesterificação do óleo de rícino pela irradiação de microondas usando o metanol ou etanol e SiO₂ ou Al₂O₃ como sustentação contínua para catalisadores básicos e ácidos. Em seus estudos foi observado que SiO₂ é a melhor sustentação para a alcoólise ácida e Al₂O₃ apresentou os melhores resultados para a alcoólise básica. Além disso, foi verificado que os sistemas catalíticos de SiO₂/50% H₂SO₄ e de Al₂O₃/50% KOH podem ser reutilizados por diversos ciclos. Para a catálise ácida, o melhor resultado de conversão de 95% foi atingido com uma relação molar metanol/óleo de 6:1, com uma concentração inicial de catalisador de 10% p/p de óleo e tempo de reação de trinta minutos. Para a catálise básica, a maior conversão de 95% foi

obtida com uma relação molar metanol/óleo de 6:1, com uma concentração inicial de catalisador de 10% p/p e tempo de reação de cinco minutos.

O estudo de AZCAN & DANISMAN (2008) teve o objetivo de investigar a eficiência do sistema de aquecimento por irradiação de microondas na conversão e na qualidade do biodiesel obtido a partir da transesterificação do óleo da semente de uva sob refluxo. Utilizaram como catalisadores o hidróxido de potássio (KOH) e o hidróxido de sódio (NaOH) em concentrações de 0,5, 1,0 e 1,5% em diferentes temperaturas de reação (313, 323 e 333K). A relação molar álcool/óleo de 6:1 e tempo de reação de 30 segundos foram os mesmos para todos os experimentos. Os melhores resultados de conversão e pureza foram de 93,7% e 97,8%, respectivamente. Esses resultados foram obtidos a uma temperatura de 323K em cinco minutos de reação e com uma concentração inicial de catalisador (KOH) de 1%. Para o NaOH, com a concentração de 1%, em três minutos e temperatura de 313K, foi obtido uma conversão de 92,7% e pureza de 97,8%.

Para processos contínuos, conversões de 96% do óleo de palma em ésteres metílicos são obtidos em 60 segundos com uma relação molar metanol/óleo de 13:1 (KRISNANGKURA & SIMAMAHARNNOP, 1992). A transesterificação de óleo vegetal usado, com etanol é completada em 10 segundos a uma relação molar etanol/óleo de 9:1 com 1% de NaOH como catalisador (LERTSATHAPORNSUK, 2003). A combinação das etapas de neutralização e transesterificação com 1% de NaOH em excesso, 30 segundos de reação, relação molar álcool/óleo de 9:1, 83% de conversão é observado para a transesterificação do óleo de fritura residual de palma. Quando o tempo de reação é aumentado para 60 segundos, a conversão percentual é ligeiramente maior (LERTSATHAPORNSUK, 2005, citados por LERTSATHAPORNSUK, *et al.*, 2008).

Nos experimentos de LERTSATHAPORNSUK *et al.* (2008), foi utilizado um forno microondas doméstico (800W) modificado para transesterificação contínua do óleo de fritura residual de palma, com alto teor de ácidos graxos livres (4,5%). O tempo de reação foi fixado em trinta segundos, a relação molar álcool/óleo de 6:1 e a concentração de catalisador de 3% (NaOH) p/p de óleo. Esse valor de concentração é necessário para a neutralização dos ácidos graxos livres. Com essas condições, foi atingida uma conversão de apenas 30% em biodiesel. Quando a relação molar álcool/óleo é aumentada para 9:1, o percentual de conversão é ligeiramente aumentado para 82%. Com uma relação molar álcool/óleo de 12:1, a conversão é maior que 97%.

LEADBEATER *et al.* (2008) estimulados pelo desenvolvimento do biobutanol, quiseram desenvolver um processo para a preparação rápida e fácil do biodiesel derivado de óleo vegetal e butanol com catálise alcalina utilizando aquecimento com microondas. Tiveram o objetivo de observar se as condições associadas com a lenta reação de transesterificação entre butanol e o óleo vegetal poderiam ser superadas usando aquecimento por microondas. Atingiram uma conversão de 93% de butobiodiesel com uma relação molar de óleo/butanol de 1:6, concentração de catalisador (KOH) de 1% p/p, agitação magnética, temperatura de 120°C e tempo de reação de um minuto.

Esta revisão, tanto para processos com aquecimento convencional, tanto para processos com aquecimento utilizando irradiação de microondas, demonstrou que ainda falta muito a ser estudado para atingir um processo para a produção de biodiesel eficiente. Mas a partir dos resultados obtidos pelos autores mencionados, a utilização das microondas no processo de produção de biodiesel adquire cada vez mais importância nessa linha de pesquisa.

Fica evidente também que, independente da forma de aquecimento adotada, quando se produz biodiesel a partir da transesterificação alcalina homogênea, alguns

parâmetros de processo, como relação molar álcool/óleo de 6:1, concentração inicial de catalisador de 1% p/p de óleo e temperatura de reação a do ponto de bolha do álcool utilizado, entre outros, são em geral as mais adotados para se obter melhores valores de conversão e pureza do biodiesel.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS

Foi utilizado óleo vegetal de soja refinado da marca Clarion; álcool etílico absoluto P.A. 99,8%, $\rho = 0,79\text{kg/L}$; $PM = 46,07\text{g/gmol}$; álcool metílico absoluto P.A. 99,8%, $\rho = 0,79\text{kg/L}$; $PM = 32,04\text{g/gmol}$; hidróxido de potássio P.A., $PM = 56,11\text{g/gmol}$; Cloreto de cálcio P.A., $PM = 147,01\text{g/gmol}$ e sulfato de sódio P.A., $PM = 142,04\text{g/gmol}$. Todos os reagentes são originais da VETEC QUÍMICA FINA LTDA, Rio de Janeiro, RJ.

3.2 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

3.2.1 Preparação da solução metóxida

O ponto de partida para a preparação da solução é sempre a quantidade de óleo a ser utilizado, pois tanto a concentração de catalisador, quanto à relação molar entre o óleo e o álcool, estão diretamente relacionados com a massa de óleo.

Quando se prepara uma solução para a reação de transesterificação, é levado em conta a concentração inicial de catalisador e a relação molar álcool/óleo que se deseja investigar. Por isso, foi preparada inúmeras soluções com concentrações e relações molares pré-determinadas.

Após a determinação da massa de óleo para a reação, foram medidas e reservadas as massas de álcool e hidróxido de potássio. Após, o KOH é solubilizado no álcool. Foram preparadas soluções alcóoxidas com concentrações iniciais de catalisador de 0,5, 1,0 e 2,0% p/p de óleo. A relação molar de álcool/óleo de 6:1 foi mantida constante. Todas as soluções alcóoxidas foram secas com CaCl_2 antes de serem utilizadas.

3.2.2 Reação de transesterificação alcalina

Para a reação de transesterificação, a mistura reacional é adicionada em balão volumétrico de 500cm^3 e levada ao forno de microondas (Cônsul Facilite Middi – CMS30AB). Foi utilizada a máxima potência do forno de microondas em todas as reações (100%) e os tempos de reação estudados foram de 10, 20 e 30 segundos.

A massa desejada de óleo a ser utilizado foi pesada e adicionada em balão de fundo chato. A solução alcóoxida, recentemente preparada, foi adicionada no balão ao óleo. O balão, contendo os reagentes, foi levado ao forno de microondas e, após tempo pré-determinado, a reação foi cessada com a retirada do balão do forno. O material reagido foi levado ao rota-vapor da marca Fisatom, modelo 558 e série 0924789, para recuperação do álcool excedente. Após a recuperação do álcool, os produtos foram levados à centrífuga Nova Técnica Equipamentos para Laboratório, modelo NT 820 por 5 minutos a uma velocidade de 3000 rpm ou ao funil de separação durante 4 horas, para a separação das camadas de ésteres (biodiesel) e de glicerol. A camada inferior de glicerol é retirada e a camada superior de biodiesel foi purificada no funil de separação.

Na etapa de purificação, o biodiesel foi lavado com uma solução de sulfato de sódio 5% p/v a temperatura ambiente. Após a etapa de lavagem, o biodiesel foi secado com sulfato de sódio anidro e posteriormente filtrado. O biodiesel foi reservado para

medição da conversão total e outras análises necessárias. A figura 12 mostra um funil de separação com a formação das duas fases bem definidas.



Figura 12 - Separação das fases de biodiesel e glicerol por gravidade

3.3 ANÁLISES E CARACTERIZAÇÕES

3.3.1 Composição Química por cromatografia gasosa

Para a caracterização em ácidos graxos das amostras, 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 0.20 μ m 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) com os dos ácidos obtidos na análise, pode-se identificar a concentração volumétrica para cada um deles.

As condições de operação do cromatógrafo foram: volume de injeção de 1 μ L; 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; pressão da coluna de 70kPa; split: 1:50; gás de arraste: H₂ (1mL/min); ar sintético: 300mL/min e nitrogênio: 30mL/min.

3.3.2 Índice de Iodo

É o número de gramas de iodo absorvido por 100g de gordura ou óleo. Esse índice mostra a medida do grau de insaturação das gorduras extraídas ou a medida do grau de insaturação dos ácidos graxos presentes na gordura. Assim, uma molécula de triglicerídeos representa a verdadeira insaturação das gorduras ou dos ácidos graxos, quando as duplas ligações não são conjugadas e nem se situam em posições adjacentes à carboxila, pois nesses casos a adição de halogênio é incompleta, ou seja, não é quantitativa. Sob determinadas condições, o iodo pode ser quantitativamente introduzido nas duplas ligações dos ácidos graxos insaturados e triglicerídeos; razão por

que, quanto maior a insaturação de um ácido graxo, maior será a sua capacidade de absorção de iodo e, conseqüentemente, maior também será o índice (MORETTO e FETT, 1998).

Para cada óleo existe um intervalo característico do valor do índice de iodo. Esse valor também está relacionado com o método empregado em sua determinação, o método Wijs, é o método utilizado em laboratórios oficiais de vários países. Nele usa-se um excesso de halogênio que é reduzido com KI e, finalmente, titulado com uma solução padrão de tiosulfato de sódio, usando solução de amido como indicador.

O índice de iodo do óleo de soja foi determinado com base na norma AOCS Cd 1 - 25 (1993). Em um erlenmeyer de 500mL pesou-se, aproximadamente, 5g da amostra. Adicionou-se 10mL de tetracloreto de carbono e 20mL da solução de Wijs. Agitou-se, cuidadosamente, por rotação e deixou-se, em repouso, por 30 minutos, ao abrigo da luz, a temperatura de 25°C. Em seguida, adicionou-se 10mL da solução de iodeto de potássio a 15% e 50mL de água destilada. Titulou-se com solução de tiosulfato de sódio a 0,1M, adicionando-o lentamente e com agitação até o aparecimento de uma coloração amarelada. Adicionou-se 0,5mL da solução de amido e continuou-se a titulação até o desaparecimento da coloração azul. O índice é calculado de acordo com a Equação 1.

$$I_2 = \frac{S \cdot M \cdot 12,69}{p} \quad (1)$$

Sendo S o volume de tiosulfato de sódio gasto, M a concentração da solução de tiosulfato de sódio e p o peso da amostra.

3.3.3 Índice de Acidez

É definido como a massa (mg) de hidróxido de potássio necessária para neutralizar os ácidos graxos livres presentes em um grama de óleo ou gordura. RIBEIRO e SERAVALLI (2004) revelaram que o estado de conservação do óleo está intimamente relacionado com a natureza e qualidade da matéria-prima, com a qualidade e o grau de pureza do óleo, com o processamento e, principalmente, com as condições de conservação, pois a decomposição dos glicerídeos é acelerada por aquecimento e pela luz, enquanto a rancidez é quase sempre acompanhada da formação de ácido graxo livre.

Segundo SANTOS *et al.* (2001), os óleos com acidez inferior a 1% são classificados como do tipo 1 e quando o óleo apresenta, no máximo, 2,5% de acidez livre é considerado do tipo 3.

A acidez livre de uma gordura decorre da hidrólise parcial dos glicerídeos, razão pela qual não é uma constante ou característica, mas, sim, uma variável intimamente relacionada com a natureza e a qualidade da matéria-prima, com a qualidade e o grau de pureza da gordura, com o processamento e com as condições de conservação da gordura (MORETTO e FETT, 1998).

Para a determinação do índice de acidez, foi utilizado o método AOCS Cd 3d-63 (AOCS, 1993). Aproximadamente, 5 gramas do óleo foram diluídos em 50mL de uma solução diluente contendo álcool e éter etílico (1:1). A solução foi titulada com NaOH a 0,01 M, utilizando como indicador fenolftaleína.

Através do volume gasto de hidróxido de potássio na neutralização da amostra, o índice de acidez (IA) é calculado pela Equação 2:

$$IA = (S.M.f. 0,0561. 1000)/p \quad (2)$$

Sendo S o volume de NaOH utilizado, M a concentração da solução aquosa de hidróxido de sódio, f o fator de correção da concentração de hidróxido de sódio e p o peso da amostra.

3.3.4 Índice de saponificação

O índice de saponificação é definido como a massa (mg) de hidróxido de potássio (KOH), necessária para saponificar os ácidos graxos, resultantes da hidrólise de um grama da amostra. É inversamente proporcional ao peso molecular médio dos ácidos graxos dos triglicerídeos presentes. É importante para demonstrar a presença de óleos e gorduras de alta proporção de ácidos graxos, de baixo peso molecular, em misturas com outros óleos e gorduras. Quanto menor o peso molecular do ácido graxo, maior será o índice de saponificação. Para as gorduras vegetais, quanto mais altos os índices de saponificação, maior é a indicação do uso dos mesmos para fins alimentares (MORETTO e FETT, 1998).

De acordo com RIBEIRO e SERAVALLI (2004), a reação de saponificação pode estabelecer o grau de deterioração e a estabilidade, verificar se as propriedades dos óleos estão de acordo com as especificações e identificar possíveis fraudes e adulterações.

Para a determinação do índice de saponificação, foi adicionado, em um balão de boca esmerilhada, aproximadamente, 5g da amostra, juntamente com 50mL de solução saturada de hidróxido de potássio em meio metanólico. A mistura foi agitada vigorosamente e aquecida em refluxo, durante cerca de 30 minutos, até que ocorra a saponificação total do óleo. Resfriou-se a solução e, em seguida, foi realizada a titulação com solução de ácido clorídrico 0,5M, usando fenolftaleína como indicador, até o desaparecimento total da cor rosada. O índice de saponificação (IS) foi calculado de acordo com a equação 3:

$$IS = 28,05.S/p \quad (3)$$

Sendo S o volume de tiosulfato de sódio gasto, M a concentração da solução de tiosulfato de sódio e p o peso da amostra.

3.3.5 Índice de peróxido

Conforme CECCHI (2003), este é um dos métodos mais utilizados para medir o estado de oxidação de óleos vegetais e gorduras. De acordo com MALACRIDA (2003), esse índice nos óleos não deve ultrapassar o valor de 10 meq/1000g de amostra. Estes valores indicam uma baixa possibilidade de deterioração oxidativa.

Para a determinação do índice de peróxido, cerca de 5g do óleo de soja 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 de 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. A metodologia foi realizada de acordo com o método AOCS Cd 8-53 (AOCS, 1993). O índice de peróxido (IP) foi calculado pela Equação 4:

$$IP = S.M.1000/p \quad (4)$$

Sendo S o volume de tiosulfato de sódio gasto, M a concentração da solução de tiosulfato de sódio e p o peso da amostra.

3.3.6 Índice de refração

A determinação desse índice tem grande utilidade no controle dos processos de hidrogenação, não só para os óleos, mas, também para as gorduras, cuja temperatura indicada é de 40°C. Os óleos e as gorduras possuem poderes de refração diferentes e, de acordo com sua natureza, desviam com maior ou menor intensidade os raios luminosos que os atravessam; assim, o índice de refração de uma gordura aumenta com o comprimento da cadeia carbônica e com o grau de insaturação dos ácidos graxos constituintes dos triglicerídeos (MORETTO e FETT, 1998).

Para a determinação do índice de refração foi utilizado um refratômetro de Abbé, onde 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. A metodologia seguiu o método AOCS Cc 7-25 (AOCS, 1993).

3.3.7 Teor de água

A determinação de umidade foi efetuada com base no método de perdas por dessecação em estufa. Para a determinação do teor de umidade, cerca de 5 gramas de cada amostra foram pesadas em cadinhos de porcelana e aquecidos a 105 °C durante uma hora em uma estufa convectiva. A estufa utilizada foi da Marca Brasdonto, Modelo 3. Após o aquecimento, as amostras foram tampadas e resfriadas em dessecador até atingirem temperatura ambiente. Foram, então, pesadas novamente e o teor de umidade foi determinado pela diferença nas massas do conjunto cadinho/óleo (INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 1985).

3.3.8 Viscosidade cinemática

A viscosidade é uma propriedade fluidodinâmica que expressa a resistência oferecida pela substância ao escoamento sob gravidade (ASTM D445). O controle da viscosidade visa garantir um funcionamento adequado dos sistemas de injeção das bombas de combustíveis (MAIA *et al.*, 2006).

A determinação da viscosidade cinemática se deu pelo uso de um viscosímetro de Rutina, Cannon - Fesnke, que se baseia no tempo de escoamento da amostra através de um capilar (520-20) n°. 200, a temperatura de 25°C, imerso em banho térmico para manter a temperatura constante.

A viscosidade foi calculada utilizando-se a constante do capilar escolhido e o tempo de escoamento da amostra por esse capilar. A quantidade em volume foi de 13mL para todas as amostras. A partir do capilar escolhido e, conseqüentemente, da constante 'k' e do tempo em segundos, medido experimentalmente, a viscosidade cinemática pode ser calculada a partir da Equação 5:

$$\mu = k.t \quad (5)$$

Sendo μ a viscosidade cinemática, t o tempo de escoamento da amostra e k a constante do capilar.

3.3.9 Teor de ésteres

O índice de éster é definido como a massa de hidróxido de potássio, em miligramas de KOH, gasta na saponificação de um grama de amostra de óleo neutro. Nesta definição não está incluída a massa de hidróxido de potássio gasta na neutralização dos ácidos livres presentes na amostra de óleo (MORETTO & FETT, 1998 e VASCONCELOS & GODINHO, 2002).

Pesou-se cerca de 2 g de óleo em um erlemeyer, adicionou-se cerca de 5 mL de álcool etílico sob agitação e, a seguir, 2 gotas de solução alcoólica de fenolftaleína 1% e titulou-se com solução 0,1 N de hidróxido de sódio até que ocorresse a mudança da cor da solução de incolor para rósea. À solução resultante da titulação adicionou-se 20 mL de solução alcoólica de hidróxido de potássio 4% com uma bureta. Adaptou-se o erlemeyer a um condensador de refluxo e aqueceu-se a ebulição em banho-maria por 30 min. Após resfriamento da solução, adicionou-se 2 gotas de solução alcoólica 1% de fenolftaleína, e titulou-se com uma solução 0,5 N de HCl até que ocorresse a mudança de cor da solução de rósea para incolor. Realizou-se uma titulação em branco onde estavam presentes todos os reagentes com exceção da amostra de óleo. A diferença entre os dois volumes de solução de HCl está relacionada com a quantidade de hidróxido de potássio gasto na saponificação dos ésteres presentes no óleo. O índice de éster (IE) pode ser calculado pela Equação 6.

$$IE = V.N.56,1/m \quad (6)$$

onde V representa a diferença entre os volumes de solução de HCl gastos na titulação da amostra e do branco em mililitros, N é a normalidade da solução de HCl e m é a massa de amostra de óleo em grama.

3.3.10 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de fourrier

Esta técnica de caracterização foi utilizada tanto para caracterizar o óleo de soja quanto para confirmar a formação de biodiesel de maneira qualitativa. Para a caracterização do óleo de soja quanto para a confirmação qualitativa da formação de biodiesel por IV com metodologia desenvolvida por COUDURIER *et al.*, (1982), utilizou-se uma pastilha de KBr. As amostras foram compactadas com KBr e as pastilhas formadas analisadas em equipamento da Marca Thermo Electron Corporation, Modelo Nicolet 6700 FT-IR.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 RESULTADOS DAS ANÁLISES E CARACTERIZAÇÕES REALIZADAS PARA O ÓLEO DE SOJA

4.1.1 Determinação do índice de iodo

Segundo RAMOS *et al.* (2003), o número de iodo quantifica o teor de insaturações de um determinado óleo, e esse valor constitui um dos parâmetros de identificação dos óleos vegetais. O índice de iodo representa a insaturação quando as duplas ligações não são conjugadas e nem se situam em posições adjacentes à carbonila; nessas situações a insaturação não é quantificada (MORETO & FETT, 1998). O número de insaturações está estreitamente correlacionado com a estabilidade à oxidação do óleo vegetal e, conseqüentemente, a estabilidade do biodiesel produzido a partir desse óleo, e de depósitos devido ao envelhecimento formado em injetores dos motores diesel.

Neste estudo, o valor do índice de iodo encontrado para o óleo de soja foi de 127,42 g I₂/100 g de óleo. De acordo com métodos reguladores, os óleos a serem utilizados como combustível devem ter um valor de iodo abaixo de 115 g I₂/100 g de óleo (PEREIRA, 2007). Quanto maior for o número de iodo, maior será o número de insaturações e, com isso, menor será a estabilidade à oxidação do óleo vegetal e do biodiesel.

Geralmente, um baixo índice de iodo, aproximadamente, 25 g I₂/100 g de óleo ou menos, significa que o óleo bruto pode ser adicionado puro ao diesel mineral, podendo ser utilizado para aplicações a longo prazo nos motores diesel não modificados (CALAIS & CLARK, 2007, citado por PEREIRA, 2007).

A ANP não estabelece o valor de referência para o índice de iodo no biocombustível. Geralmente, a análise é realizada no óleo *in natura*.

4.1.2 Determinação do índice de acidez

Segundo VAN GERPEN *et al.* (2004), os ácidos graxos livres podem ocasionar a corrosão e é sintoma de água no combustível ou a oxidação do combustível.

FELIZARDO *et al.* (2006) relatam que o valor de acidez acelera o envelhecimento dos motores. DANTAS *et al.* (2006a) afirmam que o índice de acidez influencia na hidrólise e oxidação do biodiesel, além de afetar a estabilidade térmica do combustível na câmara de combustão e aumentar a corrosão dos componentes metálicos. O valor de acidez depende da matéria-prima empregada na produção de biodiesel. A ANP determina que o valor máximo permitido é de 0,80 mg KOH/g de óleo para os combustíveis e o padrão europeu estabelece um valor de acidez de 0,50 mg KOH/g (PEREIRA 2007). Os valores encontrados na literatura para a via catalítica alcalina homogênea variam de 0,5 a 2,0% por peso de óleo (FERRARI *et al.*, 2005, XINGZHONG *et al.*, 2007, HARDING *et al.*, 2007, BASU & NORRIS, 1996, LIU, 1994). Quando esses valores de acidez estão maiores, são utilizados métodos de transesterificação em duas etapas, que consiste no pré-tratamento para redução do teor de ácidos graxos livres com catalisadores ácidos, H₂SO₄, por exemplo, e posteriormente a transesterificação alcalina (BERCHMANS & HIRATA, 2008; VELJKOVIC *et al.*, 2006). O óleo de soja refinado utilizado neste estudo, como fonte de glicerídeos, apresentou valor de ácidos graxos livres de 0,07 mg KOH/g de óleo. Este valor corrobora com os resultados relatados para valores de acidez do óleo de soja utilizados

para a produção de biodiesel (FERRARI *et al.*, 2005) e está de acordo com os limites de qualidade estabelecidos para uso como matéria-prima na produção de biodiesel pela transesterificação alcalina.

4.1.3 Determinação do índice de saponificação (IS)

A ANP não limita um valor máximo de (IS) permitido para biodiesel de qualquer fonte de triglicerídeo. O índice de saponificação encontrado para o óleo de soja refinado, utilizado neste trabalho, foi de 200,04 mg KOH/g de óleo. Este resultado está de acordo com os relatados na literatura por SILVA, (2005), que obteve um valor de IS para o óleo de soja de 201,7 mg KOH/g de óleo. CRUZ & LOPEZ (2004) relataram que o IS obtido no biodiesel do óleo de soja de fritura foi de 201,7 mg KOH/g de óleo.

4.1.4 Determinação do índice de ésteres

Neste trabalho, o índice de ésteres foi determinado conforme metodologia relatada por MORETTO & FETT (1998) e VASCONCELOS & GODINHO (2002), para o óleo de soja. O valor obtido foi de 189,71 mg KOH/g de óleo. O resultado obtido está de acordo com os valores relatados por MORETTO & FETT, (1998) e VASCONCELOS & GODINHO (2002) para óleo de soja refinado.

4.1.5 Determinação do índice de peróxido

O resultado obtido para o índice de peróxido do óleo de soja utilizado neste estudo foi de 2,5 meq/1000g de óleo, mostrando que o óleo utilizado apresenta uma boa estabilidade oxidativa. Estando de acordo com o relatado por MALACRIDA (2003), onde o índice de peróxido nos óleos não deve ultrapassar o valor de 10 meq/1000g de amostra.

4.1.6 Determinação do índice de refração

O índice de refração, determinado pela técnica descrita anteriormente, obtido para o óleo de soja utilizado neste estudo foi de 1,47. Este parâmetro tem a finalidade de medir o grau de hidrogenação do óleo vegetal. Esta análise informa o nível e insaturações da amostra, com isso, a estabilidade à oxidação. A importância desta análise é comparada a com determinação do índice de iodo.

4.1.7 Determinação do teor de água

O teor de água do óleo de soja utilizado neste estudo foi de 0,4% por peso de óleo. Esse resultado está de acordo com o recomendado pelos autores (FREEDMAN *et al.*, 1984, RAMADHAS *et al.*, 2005, MA & HANNA, 1999, BERCHMANS & HIRATA, 2008; VELJKOVIC *et al.*, 2006), que relatam que o teor de água deve estar abaixo de 0,5%, devido ao favorecimento da formação de sabões.

As características físico-químicas do óleo de soja utilizado neste estudo são resumidas e apresentadas na tabela 12. A Tabela 13 apresenta as características físico-químicas relatadas, por outros autores, de alguns óleos vegetais. Esses valores servem como referências para a padronização da matéria-prima utilizada.

Tabela 12 - Características físico-químicas do óleo de soja.

Características físico-químicas	Resultados
Índice de acidez (mg KOH/g)	0,07
Índice de iodo (gI ₂ /100g) Wijs	127,42
Índice de saponificação (mg KOH/g)	200,04
Teor de água (% p/p)	0,4
Índice de Peróxidos (meq/1000g)	2,5
Teor de ésteres (mg KOH/g)	189,71
Índice de refração	1,47

Tabela 13 - Características físico-químicas de alguns óleos vegetais

Óleos vegetais Análises Físico-químicas	Soja	Mamona	Girassol	Pinhão -manso	Referência
Índice de acidez (mg KOH/g)	0,1 a 0,3 máx.	Máx 4	5,8 a 9	0,96	PINHÃOMANSO (2007) CETEC; FREIRE (2001) AOAC; ARAÚJO (1994); ANVISA (1999).
Índice de Peróxidos (meq/1000g)	1,9-5,4	Máx 10	Máx 10	9,98	PINHÃOMANSO (2007) CETEC; ANVISA (1999); ANVISA (1999), AL-KAHTANI (1989) citado por GOMES (2003).
Índice de Iodo (g/100g)	120-141	81-91	103-124	97,0	PINHÃOMANSO (2007) CETEC; FREIRE (2001) AOAC; ARAÚJO (1994); CECHI (2003).
Índice de Saponificação (mg KOH/g)	189-198	176-187	169-189	189	PINHÃOMANSO (2007) CETEC; FREIRE (2001) AOAC; ANVISA (1999).
Índice de Refração (25°)	1,466-1,47	1,4764-1,4778	1,467-1,469	1,4680	PINHÃOMANSO (2007) CETEC; ANVISA (1999)

Fonte: PEREIRA (2009).

4.1.8 Determinação da composição química do óleo de soja por cromatografia gasosa

A caracterização do óleo de soja foi feita a partir da identificação e quantificação dos ácidos graxos por cromatografia gasosa. Para não ocorrer o entupimento da coluna do cromatógrafo foram realizadas as etapas de saponificação e metilação do óleo.

Para a saponificação e metilação do óleo de soja foi introduzido cerca de 500mg do óleo de soja em um tubo de ensaio e adicionado 3mL de solução de hidróxido de sódio em meio metanólico, então o tubo de ensaio foi vedado. A reação de saponificação ocorre por 5 minutos em banho-maria. Logo a seguir, a mistura foi resfriado e adicionou-se 5mL do reagente de metilação, a mistura foi novamente aquecida por 3 minutos e 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, migram para a camada superior e são solubilizados pela adição de 2mL de hexano (HARTMAN & LAGO, 1973).

A figura 13 representa o cromatograma da composição do óleo de soja, a amostra de óleo apresentou cinco constituintes principais, conforme os picos registrados.

Os resultados desta análise e o percentual relativo de cada componente são apresentados na Tabela 14. Pode-se perceber que a constituição principal do óleo de soja é de ácidos graxos insaturados (83,75%) sendo o ácido linoléico com 54,86% seguido do ácido oléico com 24,59%.

A quantidade de ácidos graxos insaturados no biodiesel depende da matéria-prima utilizada na produção (FERARI *et al.* 2005). Estes são suscetíveis a reações de oxidação aceleradas pela exposição ao oxigênio a altas temperaturas, condições que são pertinentes ao funcionamento do motor. A decomposição térmica também pode resultar em compostos poliméricos, que são prejudiciais ao funcionamento do motor.

Segundo MORETTO & FEET (1998), a reatividade do oxigênio atmosférico com as duplas ligações dos ésteres aumenta com o número de insaturações na cadeia. Quanto maior for o número de insaturações, menor será a estabilidade do biodiesel para oxidação. A oxidação na presença de ar atmosférico é iniciada pela quebra dos hidroperóxidos (GUEDES, 1989).

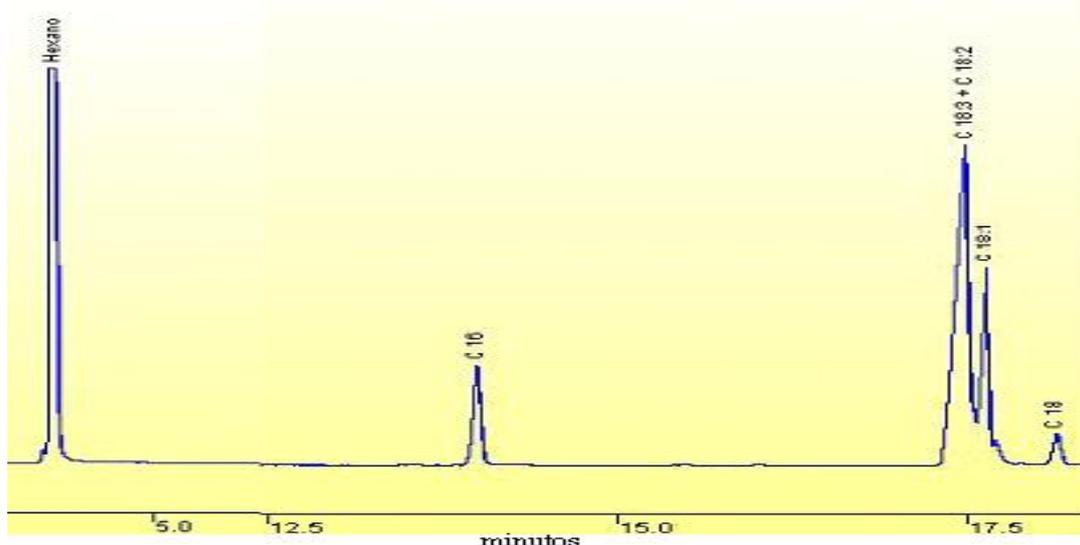


Figura 13 - Cromatograma do óleo de soja refinado

Tabela 14 - Composição dos ácidos graxos presente no óleo de soja utilizado nos experimentos.

Ácido graxo - Nomenclatura usual	Concentração %(v/v)
C 16:0 Palmítico	11,89
C 18:0 Esteárico	3,45
C 18:1 Oléico	24,59
C 18:2 Linoléico	54,86
C 18:3 Linolênico	4,30
C 20 Araquídico	0,38
C 21 Heneicosanóico	0,53

4.1.9 Determinação da viscosidade cinemática

A determinação da viscosidade cinemática da amostra de óleo de soja foi realizada conforme metodologia descrita anteriormente. A tabela 15 apresenta os

valores obtidos para a viscosidade cinemática do óleo de soja e do diesel comercial obtido em posto de revenda de combustíveis. Pode ser visualizado que o óleo de soja apresenta um valor de viscosidade de cerca de dez vezes o valor de viscosidade do óleo diesel comercial. O alto valor de viscosidade do óleo, em relação ao diesel comercial, é um dos principais fatores que não permitem a utilização dos óleos vegetais *in natura* como combustíveis para os motores do ciclo diesel.

Tabela 15 - Viscosidade cinemática do óleo de soja e do diesel comercial.

Amostra	Temperatura (°C)	K (mm ² /s ²)	Tempo (s)	Desvio padrão	μ (cSt)
Óleo de soja	25	0,0864	674	0,6	58,23
Óleo Diesel	25	0,0864	69,94	0,64	6,04

4.1.10 Determinação qualitativa dos constituintes do óleo de soja pela espectroscopia na região do infravermelho

Os óleos vegetais são compostos basicamente de triglicerídeos, possuindo estruturas químicas bastante semelhantes, o que torna difícil a distinção em adulterações de óleos nobres. A espectroscopia de infravermelho (IV) é uma técnica simples e rápida que vem sendo utilizada para a caracterização estrutural de óleos vegetais, e que normalmente está associada à aplicação de métodos matemáticos ou a outras técnicas (RUSAK & MARTIN, 2003; GUILLEN & NEREA, 1997; CROWTHER, 2008).

A determinação dos constituintes do óleo de soja foi realizada pela técnica já descrita. A análise do óleo de soja mostra as vibrações características dos triglicerídeos presentes. A figura 14 apresenta as bandas entre 2800 cm⁻¹ e 3000 cm⁻¹ que provém dos ácidos graxos presentes no óleo de soja (SILVERSTEIN *et al.*, 1979).

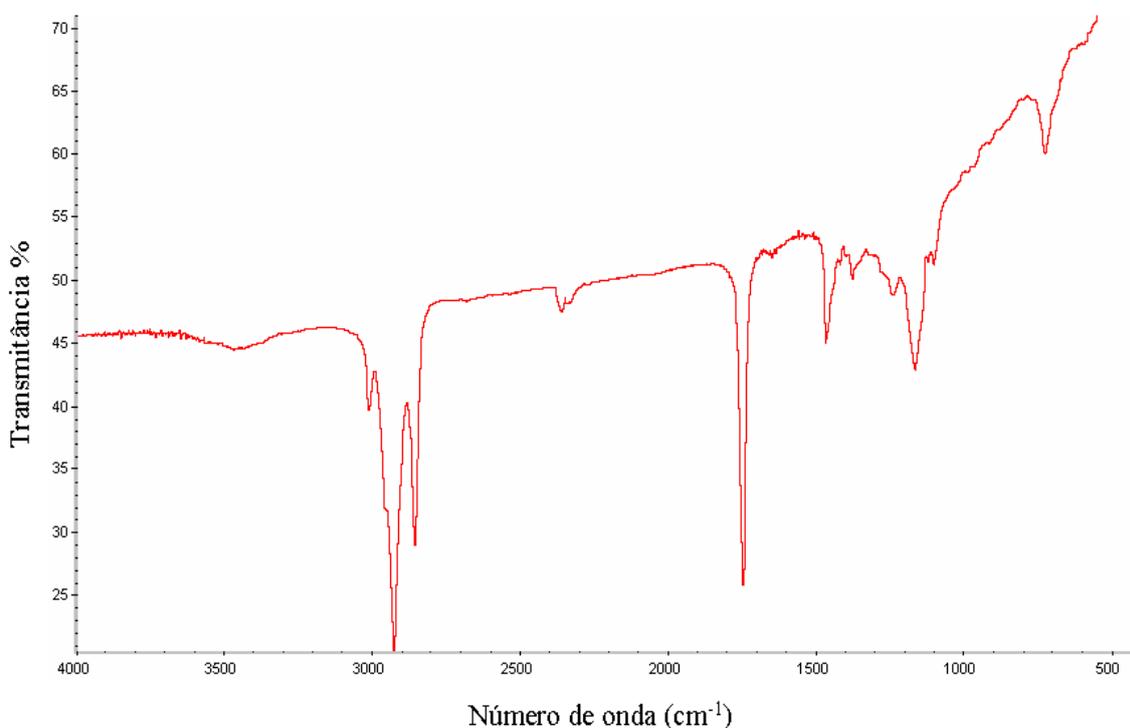


Figura 14 - Espectros do óleo de soja

4.2 RESULTADOS DAS ANÁLISES E CARACTERIZAÇÕES REALIZADAS COM O BIODIESEL PRODUZIDO

4.2.1 Determinação da composição química do biodiesel por cromatografia gasosa

Os ésteres metílicos obtidos pela reação de transesterificação do óleo de soja, já caracterizado, podem ser visualizados e comprovados pelas análises cromatográficas realizadas. Os resultados apresentaram que a variação da concentração inicial de catalisador e do tempo de reação, dentro da faixa estudada, não alteraram a composição média dos ácidos graxos constituintes do óleo, ou seja, essas variações apresentaram o mesmo comportamento para todos os ácidos graxos, independente do tamanho ou do grau de insaturação da cadeia. Esse comportamento favorece a utilização de baixas concentrações de catalisador para se obter resultados satisfatórios de conversão, confirmando assim, a alta atividade do catalisador para esse tipo de reação. Com o uso de baixas concentrações de catalisador menor será a perda de óleo vegetal, devido ao desfavorecimento da reação paralela de saponificação. A Tabela 16 apresenta os resultados de conversão dos principais ácidos graxos constituintes do óleo de soja. As Figuras 15 a 20 apresentam os cromatogramas dos ésteres metílicos obtidos. Esses cromatogramas têm o mesmo perfil do óleo original, conforme esperado. As condições de operação como, relação molar metanol/óleo de 6:1, potencia de 100% do forno de microondas e ausência de agitação mecânica, foram às mesmas para todas as reações.

Tabela 16 - Resultados dos cromatogramas dos ésteres metílicos.

Pico N°.	Pico Nome	Resultados% (v/v)					
		0,5% KOH (p/p)			1,0% KOH (p/p)		
		Tempo de Reação (s)					
		10	20	30	10	20	30
1	C 16	11,6750	11,5260	12,1220	11,1763	11,5802	11,6730
2	C 18:3 + C 18:2	59,5770	61,2300	59,2560	60,2856	60,0193	59,9730
3	C 18:1	24,5170	23,8020	24,9780	24,9601	24,8205	24,7470
4	C 18	4,2320	3,4420	3,6440	3,5779	3,5800	3,6070

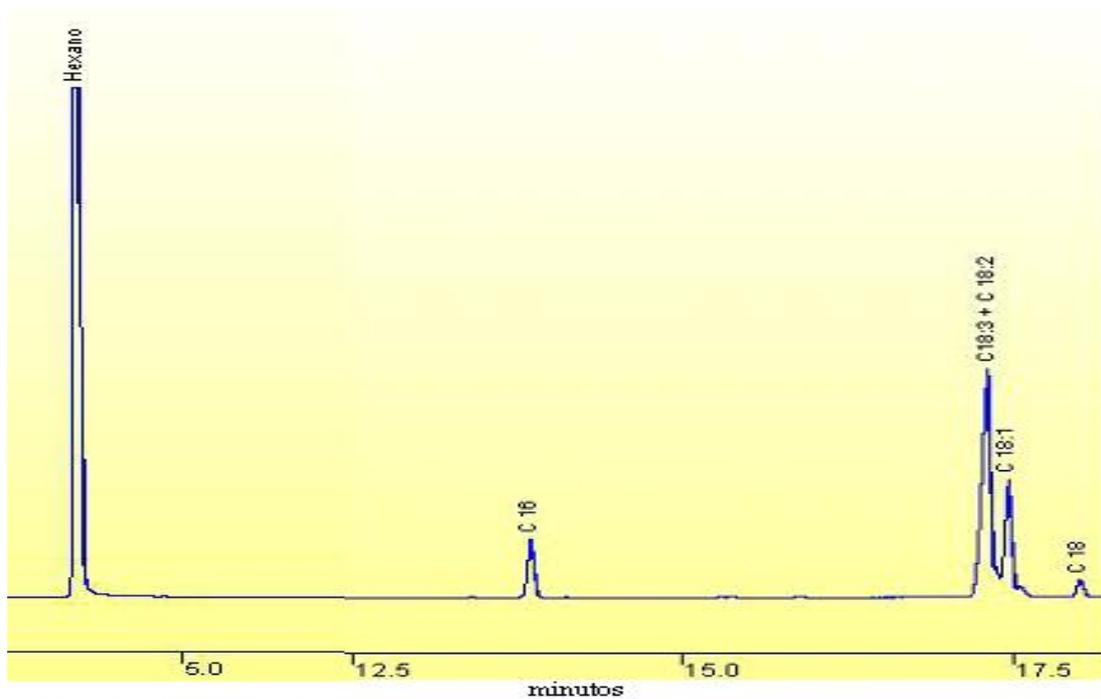


Figura 15 - Cromatograma dos ésteres metílicos do óleo de soja, obtidos com 0,5% de KOH em 10 segundos de reação.

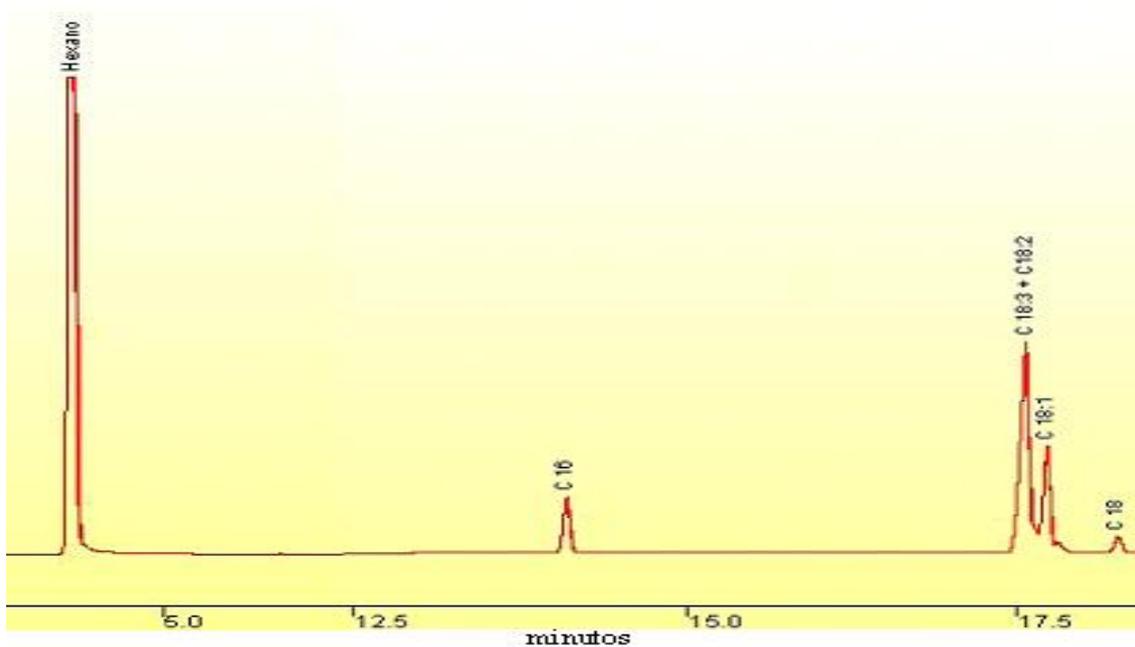


Figura 16 - Cromatograma dos ésteres metílicos do óleo de soja, obtidos com 0,5% de KOH em 20 segundos de reação.

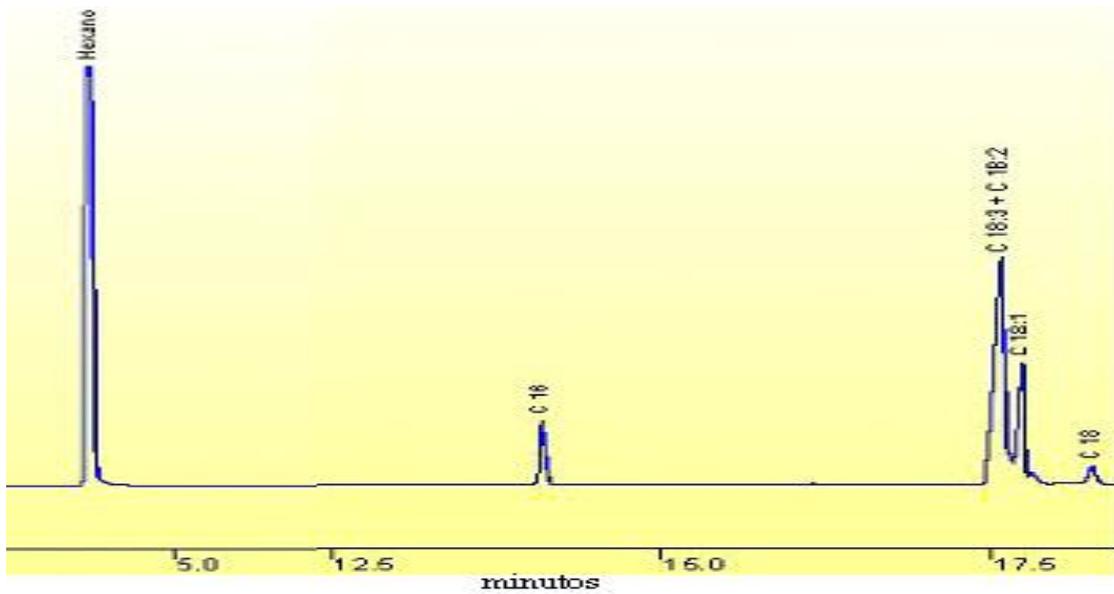


Figura 17 - Cromatograma dos ésteres metílicos do óleo de soja, obtidos com 0,5% de KOH em 30 segundos de reação.

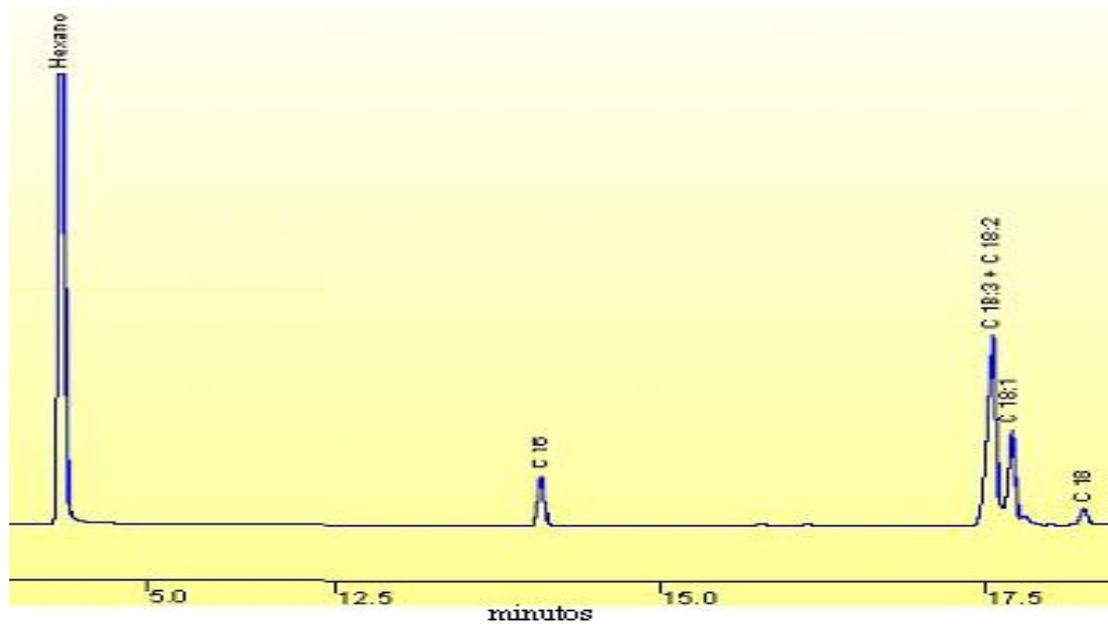


Figura 18 - Cromatograma dos ésteres metílicos do óleo de soja, obtidos com 1,0% de KOH em 10 segundos de reação.

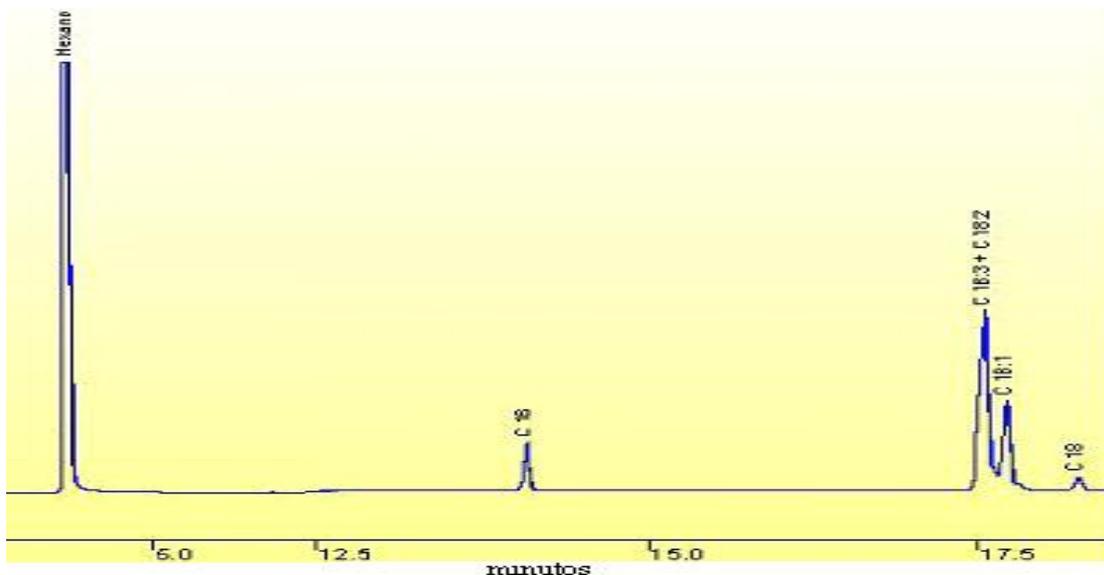


Figura 19 - Cromatograma dos ésteres metílicos do óleo de soja, obtidos com 1,0% de KOH em 20 segundos de reação.

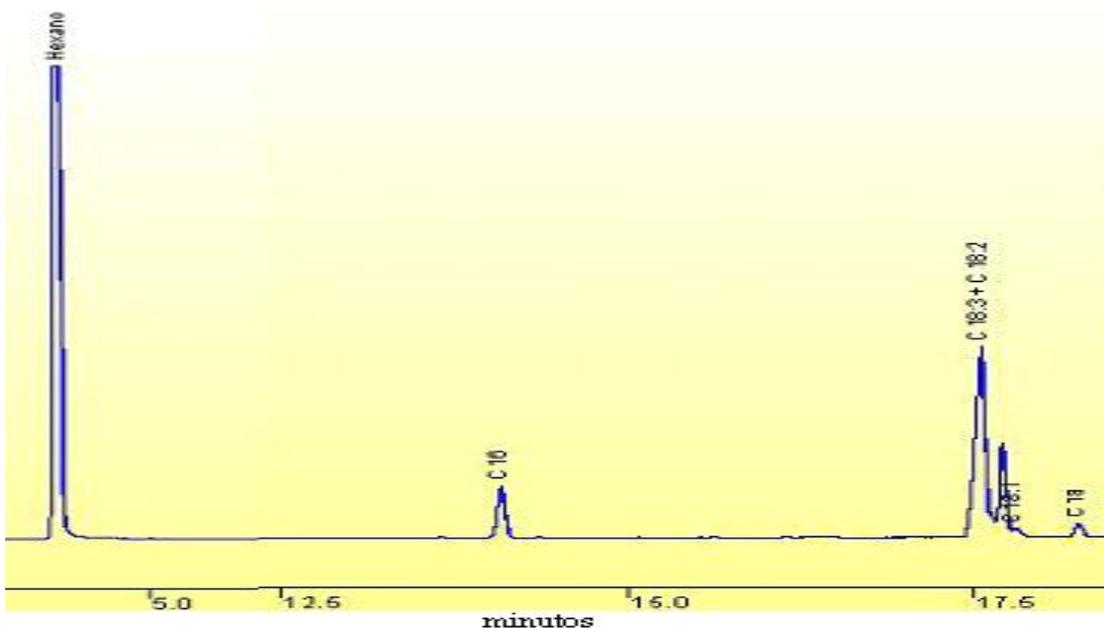


Figura 20 - Cromatograma dos ésteres metílicos do óleo de soja, obtidos com 1,0% de KOH em 30 segundos de reação.

A conversão mássica em biodiesel obtida com as concentrações iniciais de catalisador de 0,5 e 1,0% nos tempos de reação de 10, 20 e 30 segundos demonstraram que, quando se aumentou o tempo de reação e a concentração inicial de catalisador foi mantida constante, a conversão mássica não apresentou variações significativas. Mas quando se aumentou a concentração inicial de catalisador e o tempo de reação foi mantido constante, a conversão mássica variou significativamente. Esses resultados são apresentados na Tabela 17. A Figura 21 apresenta, graficamente, a relação da conversão mássica percentual em biodiesel com o aumento do tempo de reação com as concentrações iniciais de catalisador de 0,5 e 1,0%. Foi verificado que, com a concentração inicial de catalisador de 0,5%, o aumento do tempo de reação teve pouca influência na conversão mássica em biodiesel e influência negativa na conversão mássica em biodiesel com a concentração inicial de catalisador de 1,0%. O aumento do

tempo de reação está diretamente ligado ao aumento da temperatura final de reação e, conseqüentemente, com o favorecimento da reação de saponificação. A Tabela 17 também apresenta a conversão em glicerol obtida nos tempos de reações e concentrações estudados. A quantidade de glicerol produzida se apresenta como um excelente parâmetro para a quantificação da conversão. Em todas as amostras o percentual de glicerol esteve dentro da faixa esperada, entre 10 e 15% por peso de óleo, conforme relatado por PARENTE (2003). A Figura 22 apresenta graficamente a relação da conversão percentual mássica em glicerol com o aumento do tempo de reação. Os resultados apresentaram que, para a concentração inicial de catalisador de 0,5%, o aumento do tempo de reação teve uma influência positiva para a conversão mássica em glicerol e, para a concentração inicial de catalisador de 1,0%, o aumento do tempo de reação apresentou influência negativa para a conversão mássica em glicerol. Esses resultados também podem ser relacionados ao favorecimento da reação paralela de saponificação.

Apenas em uma corrida, com 1,0% de catalisador e tempo de reação de 30 segundos, a conversão mássica de biodiesel não atingiu um bom resultado. Para todas as outras, a conversão obtida está de acordo com os valores vigentes de conversão estabelecidos pelas normas européias (EN 14214) e brasileiras (ANP 07/2008), que determinam que a conversão mínima em ésteres metílicos tem que atingir 96,5%. Corrobora com os resultados obtidos nos processos que utilizaram aquecimento convencional. Com a literatura de FREEDMAN *et al.* (1984), que atingiram uma conversão de 98% utilizando 1,0% de NaOH, relação molar álcool/óleo de 6:1; de VICENTE *et al.* (1998), que atingiram 100% de conversão com 1,0% de NaOH, relação molar de 6:1, temperatura de 60°C e tempo de reação de oito horas; de ZHANG *et al.* (2003a), que atingiram 96% de conversão com 1,0% de KOH; de VICENTE *et al.* (2004), que atingiram 99,83% com 1,0% de metóxido de sódio, relação molar de 6:1; de GHADGE & RAHEMAN (2005), que atingiram 98,0% de conversão com 0,5% de KOH, temperatura de 60°C e tempo de reação de meia hora; de MEHER *et al.* (2006), que atingiram 96,0% de conversão com 1,0% de KOH e tempo de reação de três hora; de BOUAID *et al.* (2007), que atingiram 99,5% de conversão com 1,5% de catalisador (KOH), relação molar de 6:1 e tempo de reação de uma hora; de OLIVEIRA *et al.* (2008), que atingiram 96,10% de conversão com 1,0% de NaOH, relação molar de 6:1 e tempo de reação de uma hora; de RASHID & ANWAR (2008), que atingiram 96,0% de conversão com 1,0% de KOH, relação molar de 6:1 e tempo de reação de duas horas. Corrobora também, com os resultados obtidos nos processos que utilizaram aquecimento por irradiação de microondas. Com a literatura de SAIFUDDIN & CHUA (2004), que atingiram 92,0% de conversão com 0,5% de NaOH, relação molar de 6:1 e tempo de reação de quatro minutos; de HERNANDO *et al.* (2007), que atingiram 92,0% de conversão com 1,3% de NaOH e tempo de reação de cinco minutos; de AZCAN & DANISMAN (2007), que atingiram 92,4% de conversão com 1,5% de KOH e tempo de reação de sete minutos; de MICHAEL *et al.* (2007), que atingiram 98,7% de conversão, com 1,0% de KOH, relação molar de 6:1 e tempo de reação de um minuto; de PERIN *et al.* (2008), que atingiram 95,0% de conversão com 10% de Al_2O_3 /50% KOH, relação molar de 6:1 e tempo de reação de cinco minutos; de AZCAN & DANISMAN (2008), que atingiram 93,7% de conversão com 1,0% de KOH e 92,7% com NaOH, relação molar de 6:1 e tempo de reação de três minutos.

Tabela 17 - Resultados de conversão de biodiesel e glicerol obtido na reação de transesterificação alcalina do óleo de soja.

Tempo (s)	concentração inicial de catalisador			
	0,50%		1,00%	
	conversão em biodiesel (% p/p)	conversão em glicerol (%p/p)	conversão em biodiesel (% p/p)	conversão em glicerol (%p/p)
10	98,83	10,750	97,08	14,92
20	98,33	11,48	96,83	13,37
30	97,67	12,22	94,50	12,42

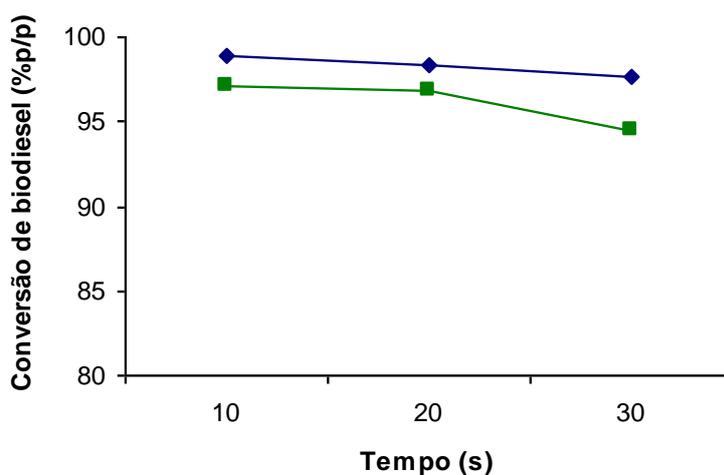


Figura 21 - Relação da conversão mássica percentual de biodiesel com o tempo de reação. \blacklozenge – 0,5% de catalisador; \blacksquare – 1,0% de catalisador.

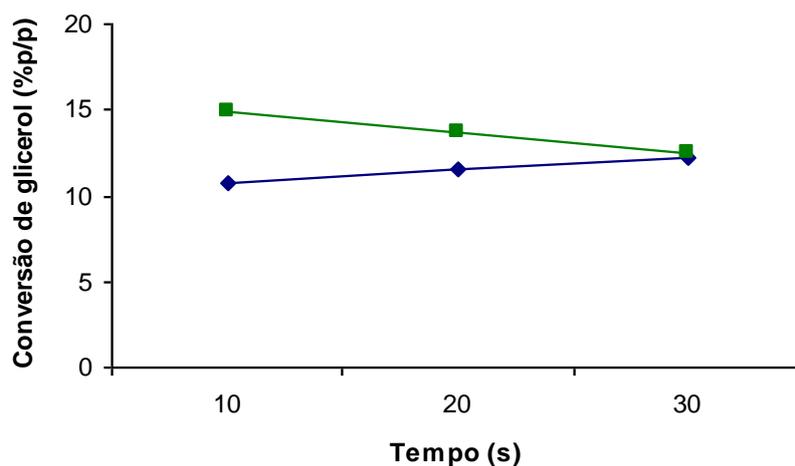


Figura 22 - Relação da conversão mássica percentual de glicerol com o tempo de reação. \blacklozenge – 0,5% de catalisador; \blacksquare – 1,0% de catalisador.

4.2.2 Determinação da viscosidade cinemática

A viscosidade é, sem dúvida, uma das características mais importantes para determinar a viabilidade de utilização do biodiesel nos motores diesel. Mais importante que a massa específica, esta propriedade está relacionada com a atomização do combustível, bem como ao escoamento no motor. Um dos principais objetivos do processo de transesterificação é a redução da viscosidade dos óleos vegetais e gorduras animais. Se a viscosidade desses óleos não fosse tão maior que a do diesel comercial, estes poderiam ser utilizados *in natura* como combustíveis.

Os valores de viscosidades, obtidos com as concentrações iniciais de catalisador de 0,5 e 1,0% nos tempos de reação de 10, 20 e 30 segundos apresentaram os seguintes resultados: Quando se variou o tempo de reação e a concentração de catalisador foi mantida constante, a viscosidade apresentou variações significativas. Quando se variou a concentração de catalisador e o tempo foi mantido constante, a viscosidade apresentou uma variação muito mais significativa. Esses resultados mostraram que a concentração inicial de catalisador tem uma influência muito maior que o tempo de reação na viscosidade do biodiesel. Esses valores de viscosidade, juntamente com os valores de viscosidade medidos para o diesel comercial e para o óleo de soja, são apresentados na Tabela 18.

As Figuras 23 e 24 representam, graficamente, a variação da viscosidade do biodiesel com o aumento do tempo de reação para as concentrações iniciais de catalisador de 0,5 e 1,0%, respectivamente. Pode ser verificado que, para a concentração inicial de catalisador de 0,5%, o aumento do tempo de reação apresentou influência positiva para a viscosidade do biodiesel e, para a concentração inicial de catalisador de 1,0%, o aumento do tempo de reação apresentou influência negativa para a viscosidade do biodiesel. Essa influência também pode ser explicada devido ao favorecimento da reação paralela de saponificação, levando a formação de emulsão.

Tabela 18 - Valores de viscosidade do óleo de soja utilizado neste estudo, diesel comercial e do biodiesel obtido pela transesterificação alcalina.

Amostra	KOH% (p/p)	Tempo de Reação (s)	Temperatura (°C)	K (mm ² /s ²)	Tempo (s)	Desvio padrão	μ (cSt)
Óleo de soja	-----	-----	25	0,0864	674	0,6	58,23
Óleo Diesel	-----	-----	25	0,0864	69,94	0,64	6,04
1	0,5	10	25	0,0864	222	0,18	19,18
2	0,5	20	25	0,0864	215	0,05	18,55
3	0,5	30	25	0,0864	195	0,05	16,88
4	1,0	10	25	0,0864	119	0,05	10,25
5	1,0	20	25	0,0864	123	0	10,63
6	1,0	30	25	0,0864	137	0	11,84

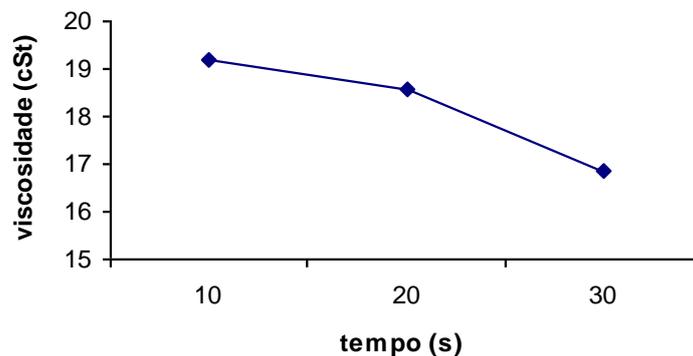


Figura 23 - Relação da viscosidade cinemática com o tempo de reação com 0,5% de KOH

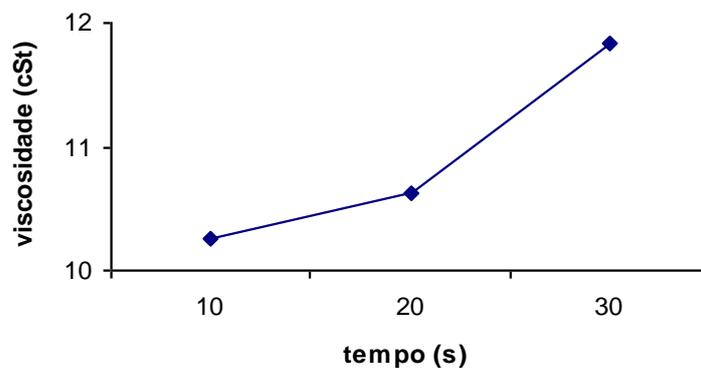


Figura 24 - Relação da viscosidade cinemática com o tempo de reação com 1,0% de KOH

4.2.3 Determinação qualitativa dos constituintes do biodiesel pela espectroscopia no infravermelho

O biodiesel é uma mistura de ésteres alquílicos de ácidos graxos. A análise do óleo de soja mostra as vibrações características dos triglicerídeos presentes. Os ésteres possuem duas bandas de absorção características provenientes das deformações axiais de C=O ($1750 - 1735 \text{ cm}^{-1}$) e C-O ($1300 - 1100 \text{ cm}^{-1}$). A presença de álcoois, ácidos carboxílicos e moléculas de água são indicados pela banda correspondente ao estiramento de O-H entre $3600 - 3300 \text{ cm}^{-1}$. O biodiesel não apresenta ligação O-H, para que haja essa banda nos espectros, é possível que a banda representada seja devido a presença de umidade no biodiesel ou na partilha de brometo de potássio (KBR), obtida durante o manuseio da amostra. As Figuras de 25 a 30 apresentam os espectros na região do infravermelho do biodiesel demonstrando que ocorreu o processo de transesterificação, observada na região de 1737 cm^{-1} , onde está localizado o grupo funcional C=O do éster e na banda ao redor de 1200 cm^{-1} , referente a ligação C-O, o que comprova a formação do biodiesel. Também pode ser observado que os espectros apresentam uma banda a aproximadamente 1036 cm^{-1} , correspondente à carbonila de

álcoois primários, característica da formação de biodiesel (SILVERSTEIN *et al.*, 1979). Esta banda não é visualizada no espectro do óleo de soja.

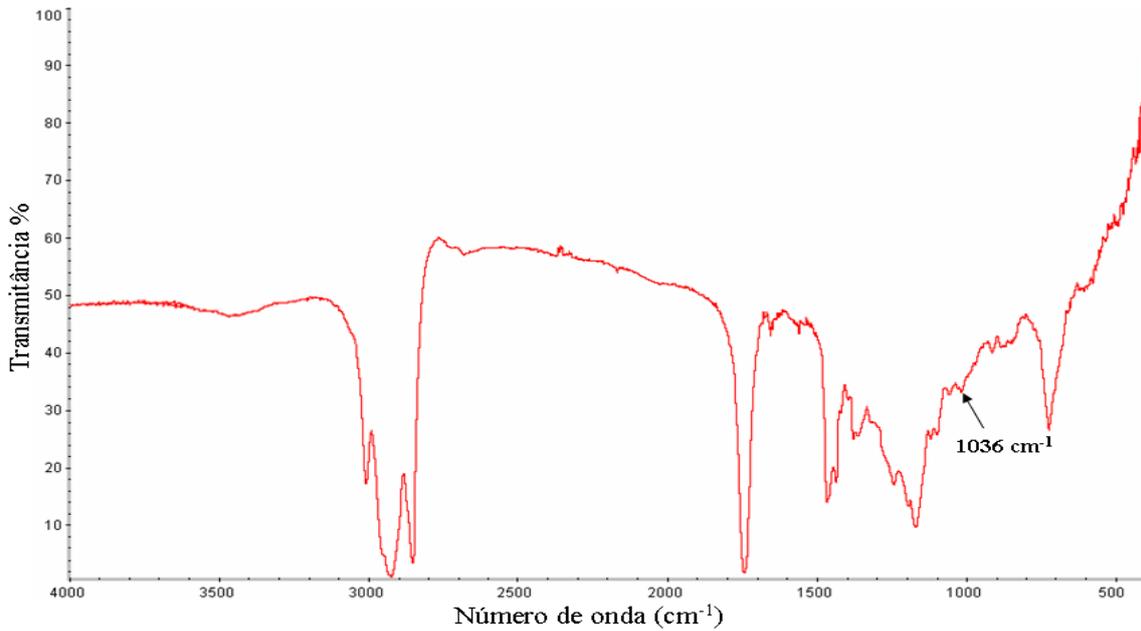


Figura 25 - Espectros dos ésteres metílicos com 0,5% de KOH em 10 segundos de reação.

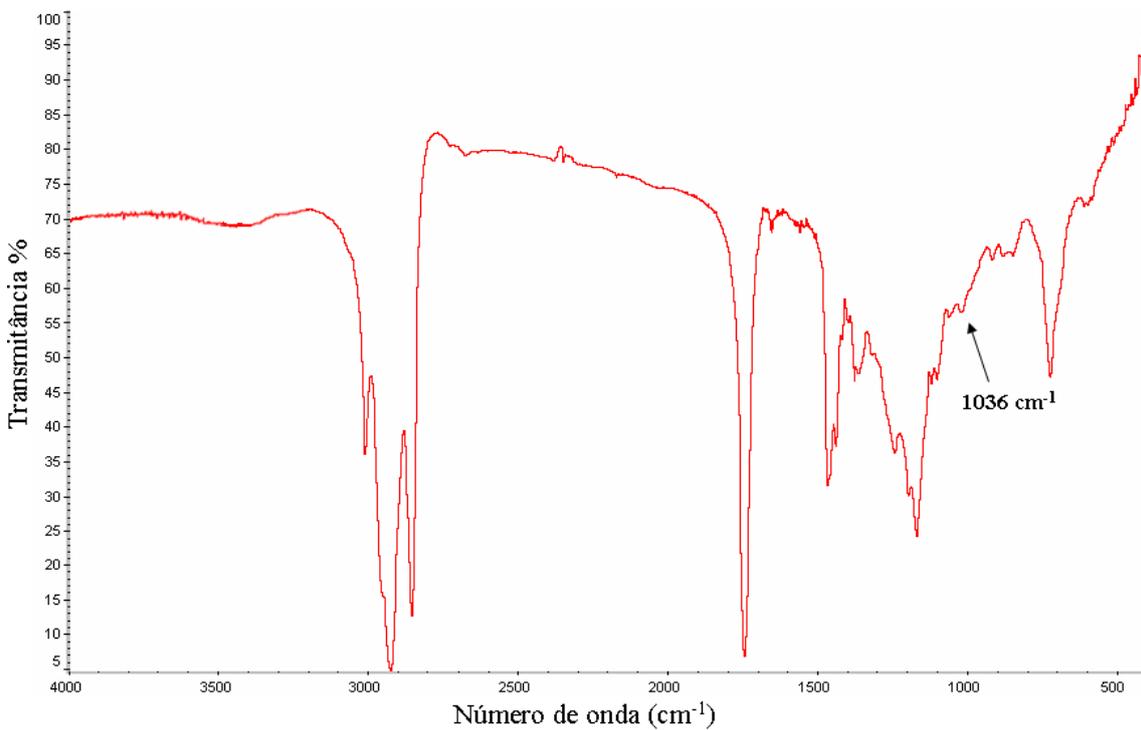


Figura 26 - Espectros dos ésteres metílicos com 0,5% de KOH em 20 segundos de reação.

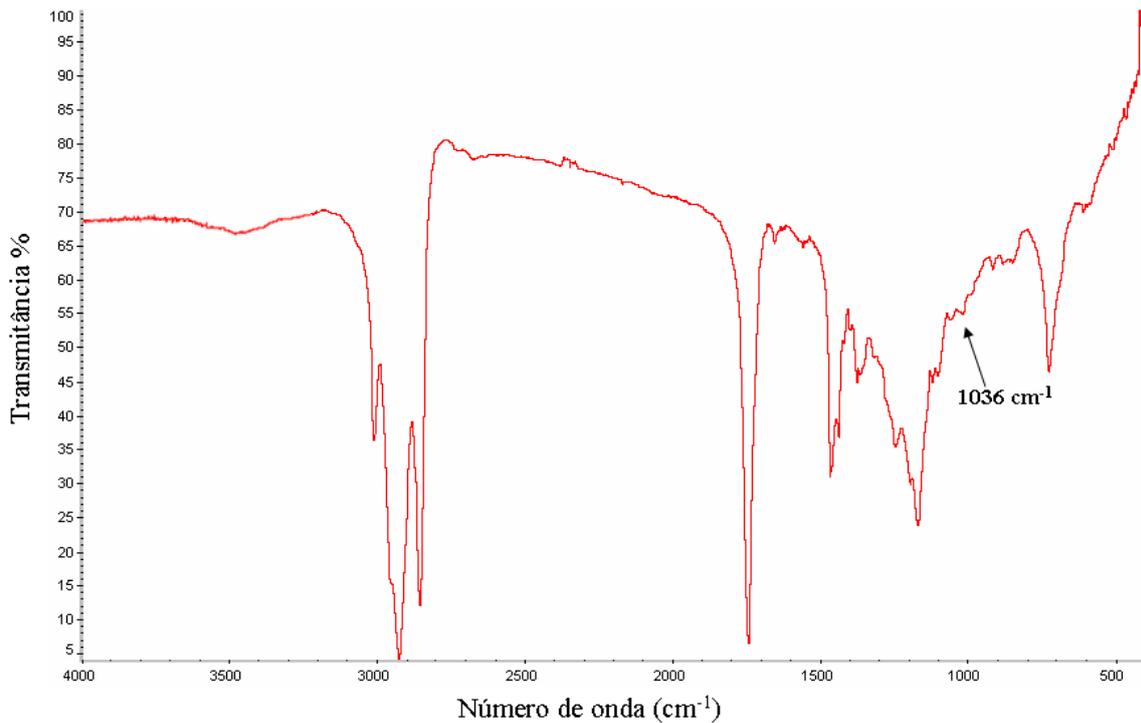


Figura 27 - Espectros dos ésteres metílicos com 0,5% de KOH em 30 segundos de reação.

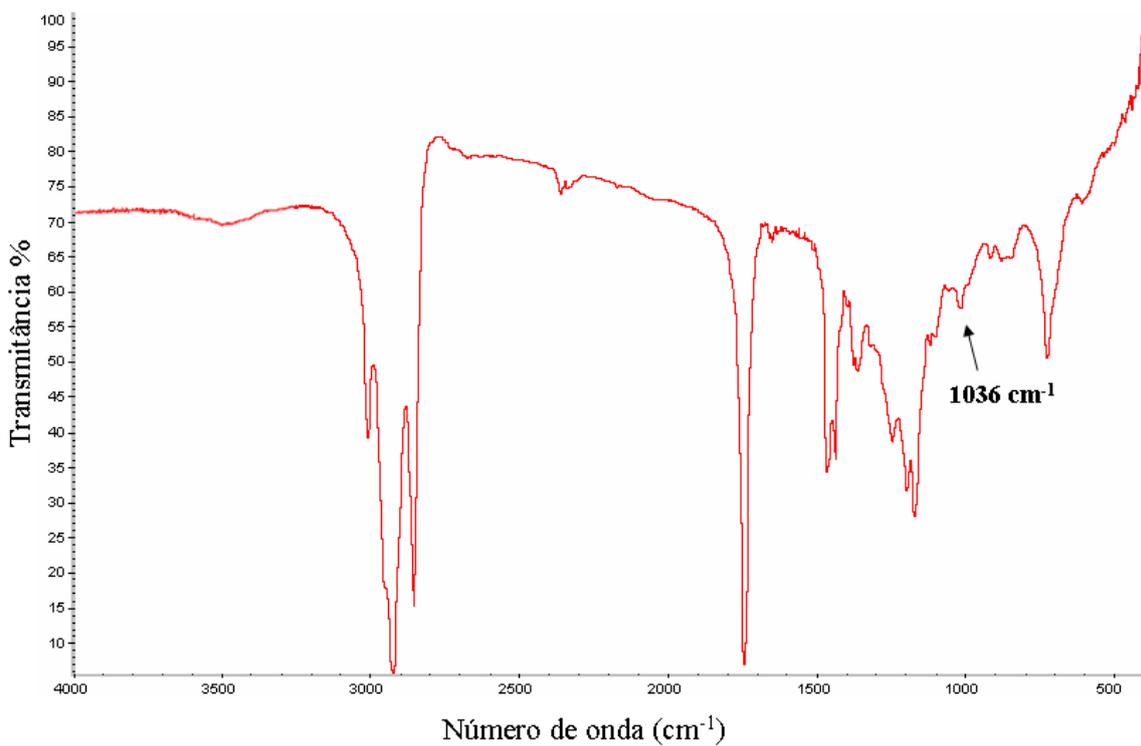


Figura 28 - Espectros dos ésteres metílicos com 1,0% de KOH em 10 segundos de reação.

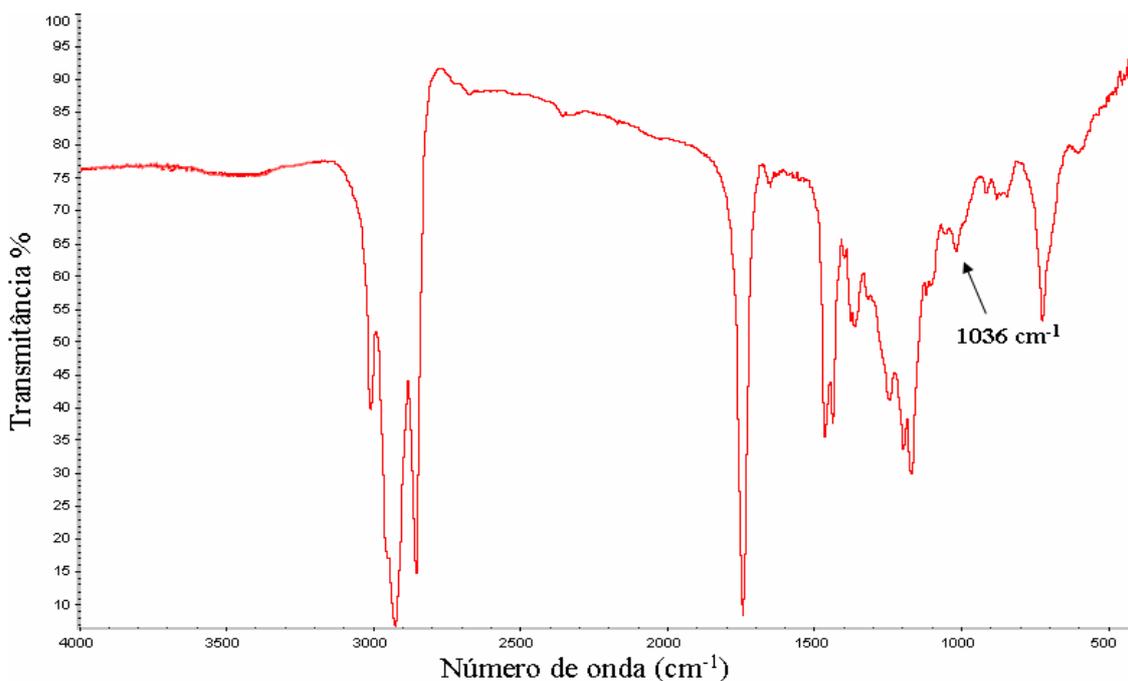


Figura 29 - Espectros dos ésteres metílicos com 1,0% de KOH em 20 segundos de reação.

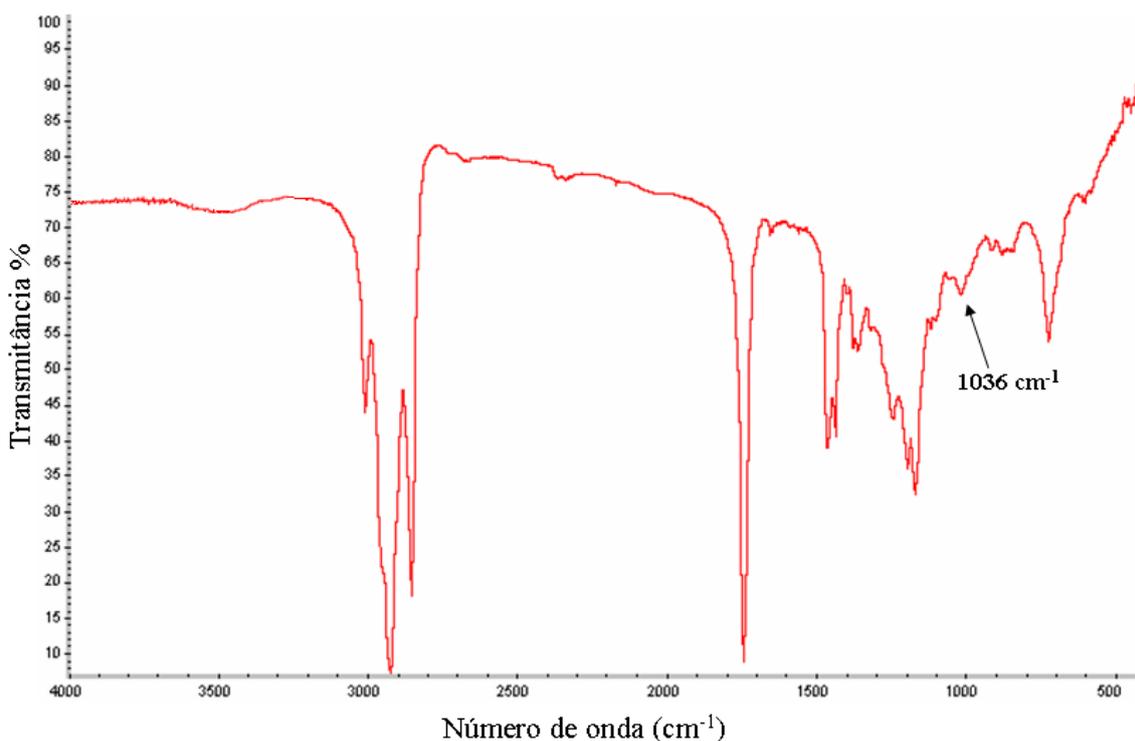


Figura 30 - Espectros dos ésteres metílicos com 1,0% de KOH em 30 segundos de reação.

4.2.4 Determinação do teor de água

O teor de água do biodiesel obtido, neste estudo, determinado pela metodologia descrita anteriormente, foi de 0,049% por peso de óleo. Esse resultado está de acordo com o estabelecido pelas normas brasileiras (ANP 07/2008), européias (EM 14214) e

americanas (ASTM D6751), que determinam que o teor máximo de água permitido no biodiesel é 500mg/Kg de amostra ou 0,05%.

5 CONCLUSÕES

Os altos valores de conversão em curtos tempos de reação, obtidos neste trabalho, foram confirmados tanto qualitativamente, com os resultados das análises de cromatografia gasosa e infravermelho, quanto quantitativamente, com os resultados de conversão mássica em biodiesel e glicerol, viscosidade cinemática e teor de água presente nas amostras.

A grande redução do tempo de reação na transesterificação do óleo de soja com o aquecimento por irradiação de microondas confere a esta técnica uma grande vantagem ao método convencional. Neste trabalho, esta eficiência foi avaliada e os resultados obtidos foram comparados com alguns resultados da literatura, que utilizaram tanto o aquecimento convencional, quanto por microondas. Para isso trabalhou-se com concentrações iniciais de catalisador de 0,5, 1,0 e 2,0% nos tempos de reação de 10, 20 e 30 segundos. As demais variáveis foram mantidas constantes.

Os resultados encontrados para a concentração de 2,0% foram omitidos devido ao grande favorecimento da reação paralela de saponificação, levando a perda de uma grande parte dos reagentes ou até mesmo de todo o reagente utilizado.

Os resultados obtidos de conversão mássica em biodiesel para a concentração inicial de catalisador de 0,5%, apesar de satisfatórios, não atingiram os valores de conversão e viscosidade estabelecidos pelas normas vigentes.

Para a concentração inicial de catalisador de 1,0%, os resultados obtidos de conversão mássica em biodiesel e glicerol atingiram seu valor máximo nos dez primeiros segundos de reação. Com o aumento do tempo de reação houve uma diminuição da conversão mássica em biodiesel e glicerol e um aumento da viscosidade do biodiesel. Estes resultados estão diretamente ligados a perda de reagente e a formação de gel durante a reação (WRIGHT *et al.*, 1944), devido ao favorecimento da reação paralela de saponificação.

Baseado em todos os resultados obtidos, ora variando a concentração inicial de catalisador, ora variando o tempo de reação, pode-se dizer que a conversão do óleo de soja em biodiesel é completada dentro de 10 segundos de reação com 1,0% de catalisador. Confirmado com o alto valor de conversão, 97,08%, com o baixo valor de viscosidade, 10,25cSt (mm^2/s) medida a 25°C, e com o baixo teor de água, 0,049%. Os resultados obtidos estão de acordo com os valores vigentes estabelecidos pelas normas brasileiras (ANP), européias (EN) e americanas (ASTM), que determinam que a conversão mínima em ésteres metílicos tem que atingir 96,5%, que a viscosidade cinemática tem que estar entre 3,0 e 6,0cSt e o que o teor máximo de água permitido no biodiesel é 500mg/Kg de amostra ou 0,05%.

6 SUGESTÕES

Diante dos resultados encontrados, são propostas as seguintes sugestões:

- Com o valor de conversão de 97,08% e viscosidade de 10,25 cSt a 25°C, com 1,0% de KOH em apenas dez segundos de reação, avaliar a técnica de transesterificação utilizando microondas como uma possibilidade para reações em fluxo contínuo em substituição às tradicionais reações em batelada.
- Avaliar a possibilidade de aperfeiçoamento do processo de purificação do biodiesel.
- Realizar reações com etanol e comparar os resultados obtidos com os resultados com metanol.
- Realizar uma avaliação econômica de todo o processo para calcular a relação custo-benefício.
- Utilizar outras oleaginosas como matéria-prima e comparar com os resultados obtidos com a soja.
- Avaliar a utilização das microondas para processos de transesterificação com catalisadores heterogêneos.
- Verificar a influência da relação molar álcool/óleo na conversão do biodiesel e avaliar os resultados utilizando relações molares menores.
- Promover mudanças no equipamento de forma a minimizar a perda de solvente, melhorando a condensação do álcool estudado.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ADÃO, D. C.; TAROZO, R.; VECCHI, C. C. C.; PINTO, J. P.; FACCIONE, M.; GUEDES, C. L. B.; *Avaliação da degradação ambiental de biodiesel (B100) do óleo de soja através de processos oxidativos*. In: II Congresso brasileiro de plantas oleaginosas, óleos, gorduras e biodiesel, 2005. varginha, 2005.
- AGARWAL, A.K.; DAS, L.M.; *Biodiesel development and characterization for use as a fuel in compression ignition engines*. Trans Am Soc Mech Eng, v.123, p.440–7, 2001.
- ALCANTARA, R.; AMORES, J.; CANOIRA, L.; FIDALGO, E.; FRANCO, M. J.; NAVARRO, A.; *Catalytic production of biodiesel from soy-bean oil, used frying oil and tallow*. Biomass Bioenergy, v.18, p.515–27, 2000.
- ALI, Y.; HANNA, M.A.; CUPPETT, S.L.; *Fuel properties of tallow and soybean oil esters*. J Am Oil Chem Soc., v.72, p.1557–64, 1995.
- ALONSO, E. V.; DE TORRES, A. G.; PAVON, J. M. C.; *Determination of nickel in biological materials after microwave dissolution using inductively coupled plasma atomic emission spectrometry with prior extraction into butan-1-ol*. Analyst, v.7, p.1157-1160, 1992.
- AL-WIDYAN MI, AL-SHYOUKH AO., *Experimental evaluation of the transesterification of waste palm oil into biodiesel*. Bioresour Technol, v.85, p.253–6, 2002.
- AMBIENTEBRASIL:< <http://www.ambientebrasil.com.br>>, Acesso em setembro, 2009.
- ANP – Agência Nacional de Petróleo. Resolução ANP 42 de 24/11/2004. Disponível em: <http://www.anp.gov.br>, acessado em setembro, 2009.
- ANTOLÍN, G.; TINAUT, F. V.; BRICEÑO, Y.; CASTAÑO, V.; PÉREZ, C.; RAMÍREZ, A. I.; *Optimization of biodiesel production by sunflower oil transesterification*. Bioresource Technology, v. 83, pp. 111-114, 2002.
- ANVISA. Resolução nº 482, de 23 de setembro de 1999, *Regulamento técnico para fixação de identidade e qualidade de óleos e gorduras vegetais*, Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Brasília, p. 82 - 87, 1999.
- ARRUDA, M. A. Z.; SANTELLI, R. E.; *Mecanização no Preparo de Amostras por Microondas - O Estado da Arte*. Química Nova, v.20, nº.6, p.643, 1997.
- AZCAN, N.; DANISMAN, A.; *Alkali catalyzed transterification of cottonseed oil by microwave irradiation*, Fuel, v. 86, p. 2639-2644, 2007.
- AZCAN, N.; DANISMAN, A.; *Microwave Assisted Transesterification of Rapeseed Oil*, Fuel, v 87 p 1781–1788, 2008.
- BALA B.K.; *Studies on biodiesels from transformation of vegetable oils for diesel engines*. Energy Edu Sci Technol, v.15, p.1–43, 2005.

- BARBOZA, A. C. R. N.; CRUZ, C. V. M. S.; GRAZIANI, M. B.; LORENZETTI, M. SABADINI, E. C. F., *Aquecimento em forno de microondas / desenvolvimento de alguns conceitos fundamentais*. Química. Nova, v.24, p.901, 2001.
- BARNWAL B. K., SHARMA M. P., *Prospects of Biodiesel production from vegetable oils in India*. Renew Sust Energy Rev, v.9, n°.4, p.363–78, 2005.
- BASU, H. N.; NORRIS, M. E.; *Process for production of esters for use as a diesel fuel substitute using a non-alkaline catalyst*. US Patent 5525126, 1996.
- BAYENSE, C.R.; HINNEKENS, H.; MARTENS, J.; **Eur. Pat. Appl.** EP 0 623 581 A2, 1994.
- BERCHMANS, H. J.; HIRATA, S.; *Biodiesel production from crude Jatropha curcas L. seed oil with a high content of free fatty acids*. Bioresource Technology, v. 99, Issue 6, p. 1716-1721, 2008.
- BERLAN, J.; *Microwaves in chemistry: Another way of heating reaction mixtures*. Radiat. Phys. Chem., v.45, Issue 4, p.581-589, 1995.
- BIODIESELBRASIL, *Programa Coleta de Óleos de Fritura*. Disponível em ><http://www.biodieselbrasil.com.br/Livreto%2002-2006.pdf>> Acesso em 10 de Setembro, 2009.
- BOOCOCK D. G. B.; KONAR S. K.; MAO V.; SIDI H.; *Fast one-phase oil-rich processes for the preparation of vegetable oil methyl esters*. Biomass Bioenergy, v.11, p.43–50, 1996.
- BOUAID, A.; MARTINEZ, M.; ARACIL, J.; *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, Issue 1-3, p.93-99, 2007.
- BRADSHAW, G.B.; MEULY, W.C.; *Preparation of detergents*. US Patent, v.2, p.360-844, 1944.
- CALAIS, P.; CLARK, T.; *Waste Vegetable Oil as a Diesel replacement fuel.*, Disponível em: <http://www.Shortcircuit.com.au/warfa/paper/paper.htm>, acessado em Maio de 2007.
- CALVIN, M.; *Fuel oils from higher plants*. Ann. Proc. Phytochem Soc. Eur., v. 26, p. 147-160, 1985.
- CAMARGOS, Rodrigo Ribeiro Da Silva. *Avaliação da viabilidade de se Produzir biodiesel através da transesterificação de óleo de grãos de café defeituosos*. Dissertação de Mestrado - Curso de Engenharia Química., Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2005.
- CANAKCI, M.; VAN GERPEN J.; *Biodiesel production via acid catalysis*. Trans. Am. Soc. Agri. Eng., v.42, n° 5, p.1203–1210, 1999.
- CANAKCI, M.; VAN GERPEN, J.; *Biodiesel production from oils and fats with high free fatty acid*. Trans ASAE, v.44, n°6, p.1429–36, 2001.

CARDOSO, A., *País movimenta até US\$ 300 milhões em crédito carbono*. O Estado de São Paulo, São Paulo, 2005. Disponível em: <<http://www.estadao.com.br>> Acesso em setembro, 2009.

CECCHI, H. M. *Fundamentos teóricos e práticos em análise de alimentos*. Editora da UNICAMP: 2º Ed. rev.- Campinas, SP, editora da UNICAMP, 207p 2003.

ÇETINKAYA M.; KARAOSMANOGLU, F.; *Optimization of base-catalyzed transesterification reaction of used cooking oil*; Energy & fuels, v. 18, n°. 6, p. 1888-1895, 2004.

CHADGE, S. V.; RAHEMAN, H.; *Biodiesel production from mahua (Madhuca indica) oil having high free fatty acids*. Biomass Bioenergy, v. 28, p. 601-605, 2005.

CNT; *Transporte atual*; edição informativa do sistema CNT, ano. XV, n°. 169, setembro, 2009.

CONCHA-GRANA, E.; BARRIADA-PEREIRA, M.; TURNES-CAROU, M. I.; MUNIATEGUI- LORENZO, S.; LOPEZ-MAHIA, P.; RODRIGUEZ, D. P.; *Microwave extraction of organochlorine pesticides from soils*. Analytical and Bioanalytical Chemistry., v.375(8), p.1225-1228, 2003.

COSTA, L. M.; SILVA, F. V.; GOUVEIA, S. T.; NOGUEIRA, A. R. A.; NÓBREGA, J. A.; *Focused microwave-assisted acid digestion of oils: an evaluation of the residual carbon content*. Spectrochimica. Acta, Part B: Atomic Spectroscopy, v.56, Issue 10, p.1981-1985, 2001.

COUDURIER, G.; NACCACHE, C; VEDRINE, J.; *Uses of i.r. spectroscopy in identifying ZSM zeolite structure*. J. Chem. Soc., Chem. Commun. p. 1413, 1982.

CROWTHER, M. W. JCE, v. 85, n°. 11, p. 1550, 2008.

CRUZ, R. S.; LOPES, B. S.; *Biodiesel étílico proveniente de óleo de soja residual*. In: 10º Seminário de Iniciação Científica, 2004, Ilhéus. Anais do 10º Seminário de Iniciação Científica, Ilhéus: EDUSC, V. único, 2004.

DANTAS, H. J.; CANDEIA, R. A.; CONCEIÇÃO, M. M.; SILVA, M. C. D.; SANTOS, I. M. G.; SOUZA, A. G.; *Caracterização físico-Química e Estudo Térmico de Biodiesel Étílico de Algodão*, In: 1º congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel, 2006. Artigos técnico-científicos, v. 1, p. 231-235, 2006a.

DE LA HOZ, A.; DÍAZ-ORTIZ, A.; MORENO, A., *Microwaves in organic synthesis. Thermal and non-thermal microwave effects*. Chem. Soc. Rev., v.34, p.164, 2005.

DEMIRBAS A., *Biodiesel production from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical methanol transesterification methods*. Progress in Energy and Combustion Science, v.31, p.466-487, 2005.

DMYTRYSHYN, S. L.; DALAI, A. K.; CHAUDHARI, S. T.; MISHRA, H. K.; REANYEM. J.; Synthesis and characterization of vegetable oil derived esters: evaluation for their diesel additive properties, Bioresource Technology, v. 92, p. 55-64, 2004.

- DORADO, M. P.; BALLESTEROS, E.; LOPEZ, F. J.; MITTELBAACH, M.; *Optimization of alkali-catalyzed transesterification of Brassica carinata oil for biodiesel production*. Energ. Fuel, v.18, n°.1, p.77–83, 2004.
- DORADO, M. P.; BALLESTEROS, E.; DE ALMEIDA, J. A.; SCHELLERT, C.; LÖHRLEIN, H. P.; KRAUSE, R.; *An alkali-catalyzed transesterification process for high free fatty acid waste oils*, Transactions of the ASAE, v.45, n°.3, p.525–529, 2002.
- DUBÉ, M.A.; TREMBLAY, A. Y.; LIU, J.; *Biodiesel production using a membrane reactor*. Bioresource Technology, v 98, p 639–647, 2007.
- ECKEY E.W.; *Esterification and interesterification*. J Am Oil Chem Soc., v.33, p.575–9, 1956.
- EEREÉ T, PETER S, WEIDNER, E.; Ind Eng Chem Res., v. 44, p. 9535, 2005.
- ENCINAR, J. M.; GONZALEZ, J.F.; RODRIGUEZ, J. J.; TEJEDOR, A.; *Biodiesel fuels from vegetable oils: Transesterification of Cynara cardunculus L oils with ethanol*. Energ Fuel, v.16, p.443–50, 2002.
- ENCINAR, J.M.; GONZALEZ, J.F.; RODRYGUEZ-REINARES, A.; *Biodiesel from used frying oil. Variables affecting the yields and characteristics of the biodiesel*. Ind Eng Chem Res., v. 44, p. 5491–5499, 2005.
- ENCINAR, J.M.; GONZALEZ, J.F.; SABIO, E.; RAMIRO, M.J.; *Preparation and properties of biodiesel from Cynara cardunculus L. oil*. Ind. Eng. Chem. Res., v. 38, p. 2927–2931, 1999.
- FANGRUI, M.; MILFORD, A. H.; Biodiesel production: a review; Bioresource technology, v. 70, p. 1-15, 1999.
- FELIZARDO, P.; CORREIA, M. J. N.; RAPOSO, I.; MENDES, J. F.; BERKEMEIER, R.; BORDADO, J. M.; *Production of biodiesel from Waste frying oil*. Waste Management, v. 26, p. 487-494, 2006.
- FERRARI, R. A.; OLIVEIRA, V. S.; SCABIO, A.; *Biodiesel de soja: taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físico-química e consumo em geradores de energia*. Química Nova, v. 28, n° 1, p. 19-23, 2005.
- FERRARI, R. A.; SCABIO, A.; OLIVEIRA, V. S.; *Biodiesel Production and its use at Uepg*. Ciências Exatas da Terra, v. 10, n°. 2, p. 45-52, 2004.
- FERREIRA, V. F.; PEREIRA, W. C.; SILVA, F. C.; RIANELLI, R. S.; Tetrahedron Lett., v. 43, p. 1165, 2002.
- FEUGE, R. O.; GROSE, T.; *Modification of vegetable oils. VII. Alkali catalyzed interesterification of peanut oil with ethanol*. J. Am. Oil Chem. Soc., v.26, p.97-102, 1949.
- FILLIERES, R.; BENJELLOUN-MLAYAH, B.; DELMAS, M.; *Ethanolysis of rapeseed oil: quantitation of ethyl esters, mono-, di-, and triglycerides and glycerol by*

- high performance size-exclusion chromatography*. J. Am. Oil Chem. Soc., v.72, p.427432, 1995.
- FINI, A.; BRECCIA, A.; *Chemistry by Microwaves*; Pure Appl. Chem., v. 71, n. 4, p. 573–579, 1999.
- FORMO, M. W.; *Physical properties of fats and fatty acids*. Bailey's Industrial Oil and Fat Products, v.1, p.193, 1979.
- FREEDMAN, B.; BUTTERFIELD, R. O.; PRYDE, E. H.; *Transesterification Kinetics of soybean oil*. J. Am. Oil Chem. Soc., v 63, p 1375, 1986.
- FREEDMAN, B.; PRYDE, E. H.; MOUNTS, T. L.; *Variables affecting the yields of fatty esters from transesteritified vegetable oils*. J. Am. Oil Chem. Soc., v.61, nº.10, p.1638-1643, 1984.
- FREIRE, R. M. M. Ricinoquímica. In: AZEVEDO, D.M.P. de; LIMA, E.F. *O agronegócio da mamona no Brasil*. Comunicação para transferência de tecnologia, p. 295-335, 2001.
- FUKUDA, H.; KONDO, A.; NODA, H.; *Biodiesel fuel production by transesterification of oils*. Journal of Bioscience and Bioengineering, v.92, Issue 5, p.405-416, 2001.
- GABRIEL, C.; GABRIEL, S.; GRANT, E. H.; HALSTEAD, B. S. J.; MINGOS, D. M. P.; *Dielectric parameters relevant to microwave dielectric heating*. Chem. Soc. Rev., v.27, p.213-224, 1998.
- GAZZONI, DÉCIO LUIZ. *História e Biodiesel*. Disponível em: <<http://www.biodieselbr.com/biodiesel/historia/biodiesel-historia.htm>>. Acesso em: setembro, 2009.
- GHADGE, S. V.; RAHEMAN, H.; *Biodiesel production from mahua (Madhuca indica) oil having high free fatty acids*. Biomass Bioenergy, v.28, p.601–5, 2005.
- GOMES, J. C.; SOARES, L. F.; PEREIRA, C. A. S.; JHAM, G. N.; *Efeito do dessecante Paraquat na qualidade da fração lipídica da soja*, Revista Ciências Agrotec, Larvas, v.27, p. 178-184, 2003.
- GONZALEZ, W. A.; NUNES, P. P.; FERREIRA, M.S.; REGUERA, F. M.; PASTURA, N. M. R.; biodiesel a partir de óleos vegetais. In: Encontro de Energia no Meio Rural, Campinas, 2000.
- GRABOSKI, M. S.; McCORMICK, R. L., *Combustion of fat and vegetable oil derived fuels in diesel engines*, Prog. Energy Combust. Sci., v. 24, p. 125–164, 1998.
- GRAEBIN, C. S.; EIFLER-LIMA, V. L.; *O uso do forno de microondas na síntese orgânica em fase sólida*. Química Nova, v.28, p.73, 2005.
- GUEDES, C. L. B.; *Foto-oxigenação sensibilizada de ricinoleato de metila: Estudos visando aproveitamento de óleo de mamona*. Dissertação de Mestrado, IQ-UFRJ, Rio de Janeiro – RJ, 1989.

- GUILLEN, M. e NEREA, C., J. C. J., *Sci. Food. Agric.*, v. 75, p. 1, 1997.
- HARDING, K. G.; DENNIS, J. S.; VON BLOTTNIZ, H.; HARRISON, S. T. L.; *A life-cycle comparison between inorganic and biological catalysis for the production of biodiesel*. *Journal of Cleaner Production*, p. 1-11, 2007.
- 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.
- HAYES, B.; *Microwave synthesis – Chemistry at the speed of light*. CEM Publishing: Matthews, 2002.
- HERNANDO, J.; LETON, P.; MATIA, M. P.; NOVELLA, J. L.; ALVAREZ-BUILLA, J.; *Biodiesel and FAME synthesis assisted by microwaves: Homogeneous batch and flow processes*, *Fuel*, v.86, p.1641–1644, 2007.
- HERRERA, C. G. *Ésteres metílicos de ácidos graxos como carburantes. Implicaciones econômicas, ecológicas y energéticas*. *Grasas y Aceites*, n. 2, p. 121-129, 1995.
- HOLANDA, A. *Biodiesel e Inclusão Social*. Câmara dos Deputados. Conselho de Altos Estudos e Avaliação Tecnológica. Brasília, 2004.
- HOMEM DE MELO, F.; FONSECA, E. G., *Proálcool, Energia e Transporte*. Ed. Pioneira, 1981.
- <http://www.biodieselbr.com/colunistas/convidado/porque-fazemos-biodiesel-de-soja.htm>, acessado em 10/10/2009.
- <http://www.ecoviagem.uol.com.br/noticias/ambiente/nosso-planeta/biodiesel-8211-alternativa-de-energia-limpa-economica-e-renovavel-3552.asp>, acesso em 27/08/2009.
- HUAPING, Z.; ZONGBIN, W.; YUANXIONG, C.; PING, Z.; SHIJIE, D.; XIAOHUA, L.; ZONGQIANG, M.; CATA, C. J.; *Preparation of Biodiesel Catalyzed by Solid Super Base of Calcium Oxide and Its Refining Process*, *Chin J Catal*, v.27, n.º.5, p.391–396, 2006.
- INSTITUTO ADOLFO LUTZ. *Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz*. São Paulo: O Instituto, 1985.
- ITURRA, A. R., *Análise histórica do biodiesel no Brasil*, Relatório apresentado ao grupo de trabalho interministerial sobre biodiesel, Casa Civil da Presidência da república, Brasília, setembro, 2003.
- IVIG- instituto Virtual Internacional de Mudanças Globais. <http://www.ivig.coppe.ufrj.br/doc/biodiesel.pdf>, acessado em setembro, 2009.
- JEONG, G. T.; PARK, D. H.; KANG, C. H.; LEE, W. T.; SUNWOO, C. S.; YOON, C. H.; *Production of biodiesel fuel by transesterification of rapeseed oil*. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, p. 113-116:747-58, 2004.

JEYASHOKE, N.; KRISNANGKURA, K.; CHEN, S. T.; *Microwave induced rapid transmethylation of fatty acids for analysis of food oil*. Journal of Chromatography A, v 818, p 133-137, 1998.

KARAOSMANOGLU, F.; AKDAG, A.; CIGIZOGLU, K. B.; *Biodiesel from rapeseed oil of Turkish origin as an alternative fuel*, Appl Biochem Biotech, v.61, n°3, p.251–265, 1996.

KINGSTON, H. M.; JASSIE, L. B.; *Introduction to Microwave Sample Preparation*, ACS: Washington, 1988.

KLOCK, P. R.; LAMOTHE, P. J.; *Determination of ammonium in a buddingtonite sample by ion-chromatography*. Talanta, v.33, p.495-498, 1986.

KNOTHE G.; JON VAN GERPEN; JÜRGEN KRAHL; LUIZ PEREIRA RAMOS; *Manual de Biodiesel*, 1ª edição, Editora Edgard Blücher, 2006.

KNOTHE, G.; *Structure indices in FA chemistry. How relevant is the iodine value?* J. Am. Oil Chem. Soc., v. 79, p. 847-854, 2002.

KRAWCZYK, T.; *International news on fats, oils and related materials*; American Oil Chemists Society Press, p. 801, 1996.

KRISNANGKURA, K.; SIMAMAHARNNOP, R.; *Continuous transmethylation of palm oil in an organic solvent*. J. Am. Oil Chem. Soc., v.69, p.166-169, 1992.

KU, H. S., SIORES, E.; TAUBE, A.; BALL, J. A. R.; *Productivity improvement through the use of industrial microwave technologies*. Comput. Ind. Eng., v.42, p.281-290, 2002.

KUSY, P.F.; *Proceeding of the International Conference on Vegetable Oils as Fuels*, ASAE, St. Joseph, Michigan, p. 127, 1982.

LEANDRO S. OLIVEIRA; ADRIANA S. FRANCA; RODRIGO R.S. CAMARGOS; VANY P. FERRAZ, *Coffee oil as a potential feedstock for biodiesel production*, Bioresource Technology, 2007.

LERTSATHAPORNUSUK V., RUANGYING P., PAIRINTRA R., KRISNANGKURA K. (Eds.), The 1st Conference on Energy Network of Thailand, Jomtien, Chonburi, Thailand, 2005.

LERTSATHAPORNUSUK, V.; PAIRINTRA, R.; KRISNANGKURA, K.; CHINDARUKSA, S.; *Proceeding of the 1st International Conference on Sustainable Energy and Green Architecture*, Bangkok, 2003, SE091.

LERTSATHAPORNUSUK, V.; PAIRINTRAB, R.; ARYUSUKB, K.; KRISNANGKURA, K.; *Microwave assisted in continuous biodiesel production from waste frying palm oil and its performance in a 100 kW diesel generator*, Fuel Processing Technology, v89, p.1330-1336, 2008.

- LEUNG, D.Y.C.; GUO, Y.; *Transesterification of neat and used frying oil: Optimization for biodiesel production*. Fuel Processing Technology, v.87, p.883–890, 2006.
- LIDSTRÖM, P.; TIERNEY, J.; WATHEY, B.; WESTMAN, J.; *Microwave assisted organic synthesis—a review*. Tetrahedron, v 57, p 9225, 2001.
- LIU, K. S.; *Preparation of fatty acid methyl esters for gas chromatographic analysis of lipids in biological materials*. J. Am. Oil Chem. Soc., v. 71, n°. 11, p. 1179-1187, 1994.
- LOPES, E. M.; MARVULLE, V., *Especificação brasileira de biodiesel: aspectos físicos críticos e sua avaliação*, anais do 1º congresso brasileiro de plantas oleaginosas, óleos vegetais e biodiesel, Varginha – MG, 2004.
- LOUPY, A.; PERREUX, L.; LIAGRE, M.; BURLE, K.; MONEUSE, M.; *Reactivity and selectivity under microwaves in organic chemistry. Relation with medium effects and reaction mechanisms*. Pure Appl. Chem., v.73, p.161-166, 2001.
- LUCENA, T. H., *O biodiesel na matriz energética brasileira*. Monografia de Bacharelado – Instituto de Economia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, p. 80, 2004.
- MA, F.; *Biodiesel fuel: The transesterification of beef tallow*. PhD dissertation. Biological Systems Engineering, University of Nebraska - Lincoln. Paper AAI9929213.
- MA, F.; CLEMENTS, L. D.; HANNA, M. A.; *Biodiesel fuel from animal fat. Ancillary studies on transesterification of beef tallow*, Ind. Eng. Chem. Res., v.37, p.3768-3771, 1998b.
- MA, F.; CLEMENTS, L. D.; HANNA, M. A.; *The effect of catalyst, free fatty acids and water on transesterification of beef tallow*. Trans Am Soc Agric Eng., v.41, n°5, p.1261–1264, 1998a.
- MA, F.; HANNA, M. A.; *Biodiesel production: a review*, Bioresource Technology, v.70, p.1-15, 1999.
- MAIA, A. C. S.; TEIXEIRA, J. C.; LIMA, S. M.; FERREIRA, C. V.; STRAGEVITCH, L.; Estudo da avaliação do biodiesel de mamona ao óleo diesel mineral sobre a massa específica e viscosidade cinemática. Anais do I Congresso da rede brasileira de tecnologia de biodiesel: Artigos técnico-científicos, v. 1, p. 272-276, 2006.
- MALACRIDA, C. R.; *Alterações do óleo de soja e da mistura azeite de dendê - óleo de soja em frituras descontínuas de batatas chips*. Braz. J. Food Technol. São Paulo, v.6, n.2, p. 245-249, 2003.
- MARCHETTI, J. M.; MIGUEL V. U.; ERRAZU A. F.; *Possible methods for biodiesel production*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 11, p. 1300–1311, 2007.
- 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, 2007.

MATTHEW B. BOUCHER; CLIFFORD WEED; NICHOLAS E. LEADBEATER; BENJAMIN A. WILHITE; JAMES D. STUART AND RICHARD S. PARNAS; *Pilot scale two-phase continuous flow biodiesel production via novel laminar flow reactor-separator*, Energy & Fuels, v. 23, p. 2750-2756, 2009.

MAZZOCCHIA, C.; MODICA, G.; KADDOURI A.; NANNICINI, R.; *Fatty acid methyl esters synthesis from triglycerides over heterogeneous catalysts in the presence of microwaves*, C. R. Chimie, v. 7, p.601–605, 2004.

McCARLTHY, H. T.; ELLIS, P. C.; *Comparison of microwave digestion with conventional wet ashing and dry ashing digestion for analysis of lead, cadmium, chromium, copper, and zinc in shellfish by flame atomic absorption spectroscopy*. J. Assoc. Off. Anal. Chem., v.74, p.566-569, 1991.

MEHER, L. C.; DHARMAGADDA, V. S. S.; NAIK, S. N.; *Optimization of alkali-catalyzed transesterification of Pongamia pinnata oil for production of biodiesel*, Bioresource Technology, v 97, p 1392–1397, 2006.

MEREDITH, R.; *Engineer's Handbook of Industrial Microwave Heating*, The Institution of Electrical Engineers: Herts, 1988.

MIGUEL, V.; TRUBIANO, G.; PÉREZ, G.; BORIO, D. O.; ERRAZU, A. F.; *Kinetic analysis of enzymatic esterification of fatty acids and ethanol*. Stud Surf Sci Catal, v.133, p.619–624, 2001.

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA (MME). <www.mme.gov.br>. Acesso setembro, 2009.

MITTELBAACH, M.; TRATNIGG, B.; *Kinetics of alkaline catalyzed methanolysis of sunflower oil*, Fat Sci Technol, v.92, nº.4, p.145–8, 1990.

MONTserrat FORTUNY*, ANDRÉ LUIS DANTAS RAMOS, CLÁUDIO DARIVA, SÍLVIA MARIA DA SILVA EGUES, ALEXANDRE FERREIRA SANTOS, MÁRCIO NELE E RAQUEL CAMPOS CAUBY COUTINHO, *Principais Aplicações das Microondas na Produção e Refino de Petróleo*, Química Nova, v. 31, nº. 6, p. 1553-1561, 2008.

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

MORRISON, R. T.; BOYD, R. N.; *Química Orgânica*, sétima edição, fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa-Portugal, p. 1498, 1973.

NAGEL, N.; LEMKE, P.; *Production of methyl fuel from microalgae*, Appl. Biochem Biotechnol, v. 24, p. 355-361, 1990.

NASCIMENTO, M. G.; COSTA NETO, P. R.; MAZZUCO, L.M.; *Biotransformação de óleos e gorduras: utilização de lipases para obtenção de biocombustíveis*. Biotecnologia ciência & desenvolvimento, v. 19, p. 28, 2001.

NETO, B. B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E.; *Planejamento e otimização de experimentos*, v. 1, p. 300, 1995.

NICHOLAS E. LEADBEATER AND LAUREN M. STENCEL; *Fast, Easy Preparation of Biodiesel Using Microwave Heating*, Energy & Fuels, v. 20, p. 2281-2283, 2006.

NICHOLAS, E.; LEADBEATER, T.; MICHAEL BARNARD AND LAUREN M. STENCEL, *Batch and Continuous-Flow Preparation of Biodiesel Derived from Butanol and Facilitated by Microwave Heating*, Energy & Fuels, v. 22, p. 2005–2008, 2008.

NYE, M. J.; WILLIAMSON, T. W.; DESHPANDE, S.; SCHRADER, J. H.; SNIVELY, W. H.; YURKEWICH, T. P.; *Conversion of used frying oil to diesel by transesterification: preliminary tests*, J Am Oil Chem Soc., v.71, p.1323, 1992.

OLIVEIRA, L. B. *Combustível limpo para o transporte sustentável in* RIBEIRO, S. K. (coord.). Transporte sustentável: alternativas para ônibus urbanos. COPPE/UFRJ, 2001.

OLIVEIRA, L. S.; FRANÇA, A. S.; CAMARGOS, R. R. S.; BARROS JÚNIOR, M. C. *Avaliação Preliminar da Viabilidade de Produção de Biodiesel a Partir de Grãos Defeituosos de Café*, Revista Brasileira de Armazenamento, n°. 7, p. 74-77, 2003.

OLIVEIRA, L. S.; FRANCA, A. S.; CAMARGOS, R. R. S.; FERRAZ, V. P.; *Coffee oil as a potential feedstock for biodiesel production*, Bioresource Technology, v.99, p.3244-3250, 2008.

OLIVÉRIO, J. O. *Implantação das usinas de biodiesel*. FIESP, São Paulo, 2005.

ORTIZ, A. I. C.; ALBARRAN, Y. M.; RICA, C. C.; *Evaluation of different sample pre-treatment and extraction procedures for mercury speciation in fish samples*. J. Anal. At. Spectrom., v.17, p.1595, 2002.

PARENTE, EXPEDITO DE SÁ; *Biodiesel: uma aventura tecnológica num país engraçado*. Tecbio, Fortaleza, CE, 65p, 2003.

PARENTE, EXPEDITO JOSÉ DE SÁ. *Biodiesel: uma aventura tecnológica num país engraçado*. Fortaleza: EUFC, 2004. Disponível em: <<http://www.xitizap.com/Livro-Biodiesel.pdf>>. Acessado em setembro, 2009.

PAULO CHRISTOFF, *Produção de biodiesel a partir do óleo residual de fritura comercial. Estudo de caso: Guaratuba, litoral paranaense*. Dissertação de Mestrado. Instituto de Engenharia do Paraná – IEP, Curitiba, 2006.

PECORARO, E.; DAVOLOS, M. R.; JAFELICCI JR., M. R.; *Adaptações em Forno de Microondas Doméstico para Utilização em Laboratório*. Química. Nova, v 20, p 89, 1997.

PEREIRA, C. S. S.; *Avaliação de diferentes tecnologias na extração do Óleo do Pinhão-manso (Jatropha curcas L)*. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2009.

PEREIRA, F. E. A.; *Biodiesel produzido a partir do óleo de sementes de Mabea fistulifera Mart*. Dissertação de mestrado. Universidade de Federal de Viçosa, 2007.

PERIN, G.; LVARO, G.; WESTPHAL, E.; VIANA, L. H.; JACOB, R. G.; LENARDÃO, E. J.; D'OCA, M. G. M.; *Transesterification of castor oil assisted by microwave irradiation*, Fuel, v 87 p 2838–2841, 2008.

PETERSON, C. L.; HUSTRULID, T.; *Carbon Cycle for Rapeseed Oil Biodiesel Fuels*, Biomass and Bioenergy, v. 14, n°. 2, p. 91-101, 1998.

PILAR, D. M.; EVARISTO, B.; FRANSCISCO, J.L.; MARTIN, M.; *Optimization of alkali-catalyzed transesterification of brassica carinata oil for biodiesel production*, Energy Fuels, v.18, p.77–83, 2004.

PINHÃO MANSO (2007), *Propriedades físicas*. Disponível em: <http://www.pinhaomanso.com.br/propiedades.html>, Acesso em: 21/11/2007.

PIYAPORN, K.; JEYASHOKE, N.; KANIT, K. *Survey of seed oils for use as diesel fuels*. J. Am. Oil Chem. Soc., v. 73, p. 471-474, 1996.

PLÁ, J. A., *Perspectivas do biodiesel no Brasil*. Indicadores Econômicos FEE, Porto Alegre, v. 30, n°. 2, p. 179-190, 2002.

PORTAL DO BIODIESEL, Eco-Óleo, Disponível em <http://www.biodieselecooleo.com.br/biodiesel/biodiesel.htm>. Acessado em 05 Maio de 2009.

PRAMANIK, K.; *Properties and use of Jatropha curcas oil and diesel fuel blends in compression ignition engine*, Renew Energ, v.28, p.239–48, 2003.

PRAVEEN R.; MUNIYAPPA, SCOTT C.; BRAMMER & HOSSEIN NOUREDDINI, *Improved Conversion of Plant Oils and Animal Fats Into Biodiesel and Co-Product*, Bioresource Technology, v. 56, p. 19-24, 1996.

R. M. SILVERSTEIN, G. C. BASSLER, E T. C. MORRILL, *Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos*, Guanabara Dois, 3ª ed., 1979.

RAMADHAS, A. S.; JAYARAJ, S.; MURALEEDHARAN, C.; *Biodiesel production from high FFA rubber seed oil*, Fuel v 84, p 335–340, 2005.

RAMOS, L. P.; *Conversão de óleos vegetais em biocombustível alternativo ao diesel convencional*; In: Congresso brasileiro de soja, 1999, Londrina. Anais. Londrina: Embrapa – Soja, p. 233-236, 1999.

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

RANTALA, R. T. T.; LORING, D. H.; *Teflon bomb decomposition of silicate materials in a microwave oven*. Analytica Chimica Acta, v. 220, p. 263-267, 1989.

RAO, V. V. V. N. S. R; RAVIKANTH, S.; REDDY, G. V.; MAITRAIE, D.; YADLA, R.; RAO, P. S., *Microwave Assisted Intramolecular Wittig Reaction: A Facile Method for the Synthesis of Conjugated Acetylenes*. Synth. Commun., v.33, Issue 9, p.1523-1529, 2003.

- RASHID, U.; ANWAR, F.; *Production of biodiesel through optimized alkaline-catalyzed transesterification of rapeseed oil*, Fuel, v.87, p.265-273, 2008.
- REH, C. T.; GERBER, A.; *Total solids determination in dairy products by microwave oven technique*. Food Chem., v.82, p.125-131, 2003.
- RIBEIRO, E. P.; SERAVALLI, E. A. G.; **Química de Alimentos**, p. 194. 2004.
- RODRIGUES, R. *Perspectivas para o Agronegócio Brasileiro*. Anais do XVII Fórum Nacional: O Desafio da China e da Índia, INAE, Rio de Janeiro, 2005. Disponível em <<http://www.inae.org.br>>. Acesso em Julho, 2009.
- ROSINI, F.; NASCENTES, C. C.; NÓBREGA, J. A.; *Experimentos Didáticos Envolvendo Radiação Microondas*. Química. Nova, v. 27, nº. 6, p.1012-1015, 2004.
- ROUSSY, G.; PEARCE, J. A.; *Foundations and Industrial Applications of Microwave and Radio Frequency Fields: Physical and Chemical Processes*, John Wiley & Sons: Chichester, 1995.
- RUSAK, D. A.; BROWN E MARTIN, S. D., JCE, v. 80, nº. 5, p. 541, 2003.
- SAIFUDDIN N.; CHUA, K. H.; *Production of ethyl ester (biodiesel) from used frying oil: optimization of transesterification process using microwave irradiation*, Malays J Chem, v.6, nº1, p.077-82, 2004.
- SANKARAN, V.; *Transesterification of triglycerides*, US patent 4,966,876, 1990.
- SANSEVERINO, A. M.; *Microondas em Síntese Orgânica*. Química. Nova, v.25, p. 660, 2002.
- SANTOS, R. F.; BARROS, A. L.; MARQUES, F. M.; FIRMINO, P. T.; REQUIÃO, L. E. G.; Análise Econômica. In: AZEVEDO, D.M.P. de.; LIMA, E.F. (eds.). **O agronegócio da mamona no Brasil**: EMBRAPA-SPI, p.17-35. 2001.
- SCHUCHARDDT, U.; SERCHEL, R.; VARGAS, R. M.; *Tansterification of Vegetable Oils: a Review*, J. Bras. Chem. Soc., v. 9, nº. 1, p. 199-210, 1998.
- SERIO M.; LEDDA, M.; COZZOLINO, M.; MINUTILLO, G.; TESSER, R.; SANTACESARIA, E.; *Transesterification of Soybean Oil to Biodiesel by Using Heterogeneous Basic Catalysts*. Ind Eng Chem Res., v.45, Issue 9, p.3009-3014, 2006.
- SHAY, E. G.; *Diesel fuel from vegetable oils: status and opportunities*, Biomass and Bioenergy, v. 4, p. 227-242, 1993.
- SHU, Y. Y.; KO, M. Y.; CHANG, Y. S.; *Microwave-assisted extraction of ginsenosides from ginseng root*. Microchemical Journal, v.74, Issue 2, p.131-139, 2003.
- SILVA, C. L. M.; *Obtenção de ésteres etílicos a partir da transesterificação do óleo de andiroba com etanol*. Campinas, Dissertação (Mestrado em Química Inorgânica) – Instituto de Química Universitária Estadual de Campinas, P. 78, 2005.

SILVA, F. C.; FERREIRA, V. F.; SOUZA, M. C. B. V.; *Adaptação de forno de microondas doméstico para realização de reações de transesterificação sob refluxo e catálise por argilas*. Química Nova, v.29, p.376, 2006.

SINHA, S.; AGARWAL, A. K.; GARG, S.; *Biodiesel development from rice bran oil: Transesterification process optimization and fuel characterization*, Energy Conversion and Management, v. 49, Issue 5, p. 1248-1257, 2007.

SRIVASTAVA, A.; PRASAD, R.; *Triglycerides-based diesel fuels*, Renew Sust Energy Rev, v.4, p.111-33, 2000.

STI/MIC, *produção de combustíveis líquidos a partir de óleos vegetais*, Brasília, 1985.

STUERGA, D., DEMOTTE, M. A., *Em Microwaves in Organic Synthesis*; Loupy, A., ed.; Wiley-VCH, p.1-33, 2002.

STUERGA, D.; GAILLARD, P.; *Microwave heating as a new way to induce localized enhancements of reaction rate. Non-isothermal and heterogeneous kinetics*. Tetrahedron, v.52, Issue 15, p.5505-5510, 1996.

SUBASSI, R.; MATHEWS, T.; SWAMINATHAN, K.; SREEDHARAN, O. M., J.; *Alloys Compd.*, v.354, p.193, 2003.

T. MICHAEL BARNARD; NICHOLAS E. LEADBEATER; MATTHEW B. BOUCHER; LAUREN M. STENCEL; AND BENJAMIN A. WILHITE, *Continuous-Flow Preparation of Biodiesel Using Microwave Heating*, Energy & Fuels, v. 21, p. 1777-1781, 2007.

TANAKA, Y.; OKABE, A.; ANDO, S.; *Method for the preparation of a lower alkyl ester or fatty acid.*, US patent 4,303,590, 1981.

THUÉRY, J.; *Les microondes et leurs effets sur la matière*, Lavoisier: Paris, 1989.

TOMASEVIC, A. V., SILER-MARINKOVIC, S. S., *Methanolysis of used frying oil*. Fuel Process Technol, v.81, p.1, 2003.

TORRES, BAYARDO BAPTISTA. Coordenador (Org.). BRASIL/SÃO PAULO I *escola de verão em química verde*. São Paulo, p. 53, 2007.

USTA, N., *Use of tobacco seed oil methyl ester in a turbocharged indirect injection diesel engine.*, Biomass Bioenerg, v.28, p.77-86, 2005.

VAN GERPEN, J., SHANKS, B., PRUSZKO, R., CLEMENTS, D., KNOTHE, G., *Biodiesel Analytical Methods*. NREL, Colorado, USA, 100p., 2004.

VARMA, R. S.; *Solvent-free accelerated organic syntheses using microwaves*. Pure Appl. Chem., v 73, p 193, 2001.

VASCONCELOS, A. F. F.; GODINHO, O. E. S.; *Uso de Métodos Analíticos Convencionados no Estudo da Autenticidade do Óleo de Copaíba*, Química. Nova, v. 25, n°. 6B, p. 1057-1060, 2002

VELJKOVIC', V. B., LAKIC'EVIC, S. H., STAMENKOVIC, O. S., TODOROVIC, Z. B., LAZIC, M. L., *Biodiesel production from tobacco (Nicotiana tabacum L.) seed oil with a high content of free fatty acids*, Fuel, v.85, p.2671–2675, 2006.

VERGARA, F°. *A escassez de combustíveis e as implicações das opções de substituição dos derivados de petróleo*. In Revista Economia Rural, v. 19, p. 651-680, 1981.

VICENTE, G., COTERON, A., MARTINEZ, M., ARACIL, J., *Application of the factorial design of experiments and response surface methodology to optimize biodiesel production*, Industrial Crops and Products, v.8, p.29–35, 1998.

VICENTE, G.; MARTINEZ, M.; ARACIL, J.; ESTEBAN, A.; Kinetics of sunflower oil methanolysis, Ind. Eng. Chem. Res., v. 44, p. 5447-5454, 2005.

VICENTE, G.; MARTINEZ, M.; ARACIL, J.; *Integrated biodiesel production: a comparison of different homogeneous catalysts systems*. Bioresource Technology, v 92, p 297-305, 2004.

VICENTE, G.; MARTÍNEZ, M.; ARACIL, J.; *Optimisation of integrated biodiesel production. Part I. A study of the biodiesel purity and yield*, Bioresource Technology, v.98, Issue 9, p.1724–1733, 2007.

VICENTE, G.; MARTÍNEZ, M.; ARACIL, J.; *Optimisation of integrated biodiesel production. Part II. A study of the biodiesel purity and yield*, Bioresource Technology, v.98, Issue 9, p.1754–1761, 2007.

WATKINS, K. W.. J. Chem. Educ., v.60, p.1043, 1983.

WHITTAKER, A. G.. Educ. Chem., p.134, 2002.

WRIGHT, H.J., SEGUR, J.B., CLARK, H.V., COBURN, S.K., LANGDON, E.E., DUPUIS, R.N., *A report on ester interchange*, Oil and Soap, v.21, p.145-148, 1944.

www.soc.if.usp.br/~rramos/fisica-p/pessoal/rodrigo/textos/eletricidade/biodiesel.pdf, acessado em 24/02/2007.

XINGZHONG YUAN; JIA LIU; GUANGMING ZENG; JINGANG SHI; JINGYI TONG; GUOHE HUANG, *Optimization of conversion of waste rapeseed oil with high FFA to biodiesel using response surface methodology*, Renewable Energy, 2007.

ZHANG, D., *Crystallization characteristics and fuel properties of tallow methyl esters*. Master thesis, Food Science and Technology, 1994.

ZHANG, Y.; DUBÉ, M. A.; MCLEAN, D. D.; KATES, M.; *Biodiesel production from waste cooking oil: 1. Process design and technological assessment*, Bioresource Technology, v.89, p.1–16, 2003a.

ZHANG, Y.; DUBÉ, 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, 2003b.

