UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA

ANA KARINE FURTADO DE CARVALHO

Síntese de biodiesel por transesterificação pela rota etílica: Comparação
do desempenho de catalisadores heterogêneos

Lorena
2011

ANA KARINE FURTADO DE CARVALHO

Síntese de biodiesel por transesterificação pela rota etílica: Comparação
do desempenho de catalisadores heterogêneos

Dissertação apresentada à Escola de Engenharia de
Lorena da Universidade de São Paulo para
obtenção do título de Mestre em Ciências do
Programa de Pós-Graduação em Engenharia
Química na área de Processos Catalíticos e
Biocatalíticos

Orientador: Profa. Dra. Heizir Ferreira de Castro

Lorena
2011

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Catálogo na Publicação
Biblioteca “Cel. Luiz Sylvio Teixeira Leite”
Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo

Carvalho, Ana Karine Furtado de

Síntese de biodiesel por transesterificação pela rota etílica: comparação do desempenho de catalisadores heterogêneos. / Ana Karine Furtado de Carvalho. – 2011.

105 p: il.

Dissertação (Mestre em Ciências – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química na área de Processos Catalíticos e Biocatalíticos) – Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo, 2011.

Orientador: Heizir Ferreira de Castro.

1. Biodiesel 2. Catalise heterogênea 3. Transesterificação (Reações químicas) 4. Rota etílica. I. Título.

Dedicatória

*Dedico este trabalho, a Deus e a minha família
que partilham comigo todos os momentos da
vida, a caminhada e as realizações.*

*A eles, por tudo que
têm me ensinado— solidariedade e amor.*

*À minha irmã Ana Cristina,
exemplo de quem venceu as dificuldades,
sem abrir mão de seus valores.*

AGRADECIMENTOS

À Deus, por sempre me presentear com momentos e pessoas especiais, por iluminar meu caminho e amparar nos momentos de felicidade e de fracasso. Obrigado Senhor, por ter me concedido fé, força, alegria e capacidade em todos os momentos difíceis.

Aos meus pais Carvalho e Acácia, meus maiores líderes, que sempre me auxiliaram e me incentivaram na busca de meus sonhos. Obrigada por todo o amor, apoio, incentivo, preocupação, valores e princípios. Agradeço também pela presença cotidiana mesmo com toda a ausência física e por sempre estarem dispostos a me ajudar com palavras sábias ou mesmo por meio de um silêncio necessário.

À minha irmã Ana Cristina por ter se mantido presente em toda essa caminhada, por me ouvir, aconselhar, incentivar e apoiar em todas as decisões. Muito obrigada pelo carinho e pelas doces palavras de estímulo.

A Prof^a Dra. Heizir Ferreira de Castro, agradeço pela oportunidade de desenvolver este projeto, pela extrema paciência, insistência, sugestões, correções e boas conversas indispensáveis para a conclusão desta etapa da minha vida.

Aos queridos tios João Bosco e Maria Aglaí pela oração, preocupação, amor e disponibilidade em me ajudar em todos os momentos.

Aos meus tios de coração José, Marlene, Fátima e toda sua família por terem me acolhido em Lorena, por toda a dedicação, preocupação e amizade. A vocês minha eterna gratidão.

Aos meus irmãos Carvalho Filho, Furtado, Sávio, Walbert, pelo apoio prestado com tanto carinho e pela motivação constante nesta caminhada.

Aos meus sobrinhos muito obrigada, pelas lindas cartinhas e desenhos e pela compreensão de minhas ausências.

Aos meus familiares, pela torcida e por todo o carinho e atenção. À minha prof^a e tia Yaci Torres Furtado pelo exemplo de vida, sabedoria e eterna admiração.

Aos meus amigos/irmãos Bruna Curry, Tali Caravan, Livia de Souza, Natália Medeiros e Rafael Coelho pela motivação, carinho e estímulos constantes e por tornarem os meus finais de semana mais divertidos e acima de tudo por amenizarem a saudade que sentia da minha família e dos meus amigos distantes. Aos amigos Maura, Gabi, Renata, Lorena, Jane e Emerson pela convivência, amizade, carinho, apoio e ajuda.

À Dra. Laura Maria Bruno, obrigada pela base científica que me proporcionou e por acreditar na minha capacidade. Obrigada pelo incentivo e companheirismo verdadeiro.

À Dra. Fátima Borges, Dra. Terezinha Feitoza, Dra. Juliane Carvalho, Dra. Adriana Crispim, Dr. Jorge Zapata e a técnica Regia Sobral, pela grande colaboração ao longo da minha formação acadêmica, amizade e incentivo.

Aos amigos Weriton, Gi, Ariela, Grazi, Paty, Larissa, Márcio, Flávia, Ana Paula Freitas, Matheus Batista, Daniel, Karen, Thamires, José Roberto, André pela amizade e convivência, pelos momentos de descontração, ajuda, conselhos e união. Obrigada por terem contribuído para uma caminhada mais suave e tão rica em conhecimento.

À prof^a Gisella M. Zanin coordenadora do Projeto Pró-Engenharia “Aplicação da tecnologia de imobilização de lipase para a produção de biodiesel de diferentes óleos vegetais” (Nº: 23038-028317/2008-44) e a CAPES pela concessão da bolsa de estudos vinculada ao mencionado projeto.

Ao Dr. Gilberto Cortez e sua aluna Evelyn, pelo apoio na realização da pesquisa em catálise química e principalmente por estarem sempre disponíveis a ajudar.

Aos professores Jayne, Élcio, Marivone, Pedro, Eleonora, Julio e ao técnico Bruno, pela amizade, convivência e por estarem sempre disponíveis em expressar seus conhecimentos, pelas sugestões e contribuições neste trabalho.

Aos meus queridos amigos de Fortaleza (infância, colégio, faculdade, Embrapa, grupo de oração) muito obrigada pelas inúmeras ligações, e-mails, recepções e por sempre terem compartilhado minhas alegrias e tristezas.

Aos funcionários da biblioteca universitária da Escola de Engenharia de Lorena.

À todos que contribuíram para que este trabalho pudesse ser realizado, meus sinceros agradecimentos.

RESUMO

CARVALHO, A. K. F. **Síntese de biodiesel por transesterificação pela rota etílica:** comparação do desempenho de catalisadores heterogêneos. 2011. 105p. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2011.

O presente trabalho teve como objetivo estudar a síntese do biodiesel por transesterificação etílica de diferentes matérias-primas lipídicas empregando catalisadores heterogêneos (químico e bioquímico). Para cumprir com os objetivos propostos foram selecionadas matérias-primas lipídicas de baixo impacto no setor alimentício, entre as quais destacam-se: óleos vegetais (andiroba, babaçu, macaúba, palma e pinhão manso) e gordura residual (sebo bovino) e catalisadores de comprovada potencialidade como óxido de nióbio impregnado com sódio (químico) e a lipase de *Burkholderia cepacia* imobilizada em suporte híbrido sílica-alcool polivinílico (bioquímico). O trabalho foi desenvolvido em três etapas. Inicialmente, foram determinadas as propriedades físico-químicas das diferentes matérias-primas lipídicas, algumas ainda pouco exploradas, para verificar se apresentavam potencial para serem utilizadas na reação de transesterificação. Em seguida foram preparados os catalisadores propostos por protocolos já estabelecidos, sendo obtido para o catalisador químico elevado teor de sódio impregnado no óxido de nióbio ($25,43 \pm 0,29\%$) e para catalisador bioquímico elevada atividade hidrolítica (1814 ± 281 U/g). Na segunda etapa, as reações de transesterificação foram conduzidas em regime de batelada em condições adequadas para cada catalisador em termos de temperatura, tempo e proporção de catalisador. Na terceira etapa, os produtos obtidos foram purificados e quantificados por cromatografia gasosa, RMN ^1H , viscosimetria e análise termogravimétrica (TGA). O conjunto de dados obtidos demonstrou que a formação de ésteres etílicos a partir das diferentes matérias-primas é viável para os catalisadores testados. Ambos os catalisadores (químico e bioquímico) atuaram de forma eficiente convertendo os ácidos graxos presentes nas matérias-primas lipídicas nos ésteres etílicos correspondentes e apresentaram elevada estabilidade em bateladas consecutivas, com destaque para o catalisador bioquímico que revelou um tempo de meia-vida de 290 h. Entretanto, a qualidade da matéria-prima lipídica interferiu na atuação dos catalisadores de maneira diferenciada. Enquanto, o catalisador químico foi sensível à presença de níveis elevados de acidez, como o constatado no óleo de macaúba, a atuação do catalisador bioquímico sofreu influência da presença de peróxidos indicativo de oxidação apresentada pelo óleo de andiroba. Com exceção dos óleos de macaúba e andiroba que apresentaram qualidade comprometida, todas as matérias-primas lipídicas originaram amostras de biodiesel com características adequadas para serem usadas como combustível, incluindo valores de viscosidade entre 3,9 a 6,0 (cSt) que atendem as especificações estabelecidas na ASTM 6751-02. Apesar do desempenho similar dos catalisadores testados, a via química foi superior em termos de produtividade em relação à via bioquímica. Entretanto, essa baixa produtividade pode ser incrementada utilizando métodos não convencionais de aquecimento, como por exemplo, irradiação de micro-ondas e ultrassom. Os resultados obtidos neste trabalho demonstram ainda que os catalisadores heterogêneos testados possuem potencial para substituir os sistemas homogêneos normalmente empregados na síntese do biodiesel. Essa substituição oferece vantagens, que podem propiciar um aumento considerável nas perspectivas de sustentabilidade sócio-ambiental de todo o processo de produção.

Palavras-chave: Biodiesel, Catalisador heterogêneo, Transesterificação, Rota etílica.

ABSTRACT

CARVALHO A. K. F. **Biodiesel synthesis by transesterification via ethyl route: a comparison performance of heterogeneous catalysts.** 2011, 105p. Dissertation (Master of Science) - Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2011.

The present work aimed at studying the biodiesel synthesis by transesterification reaction from several lipidic feedstocks via ethyl route employing heterogeneous catalysts (chemical and biochemical). To attain the proposed objectives non-edible feedstock having low impact in the food segment, among which stand out: vegetable oils (andiroba, babassu, macauba, palm and *Jatropha curcas*) and residual fat (beef tallow) and potential catalysts as niobium oxide impregnated with sodium (chemical) and lipase from *Burkholderia cepacia* immobilized on silica-polyvinyl alcohol matrix (biochemical) were previously selected. The work was developed in three steps. Initially, the physico-chemical properties of the different lipidic feedstocks were investigated, some of them still little explored, to identify their potential as reactants in the transesterification reactions. Then the proposed catalysts were prepared by protocols already established, being obtained for the chemical catalyst high level of sodium impregnated in the niobium oxide ($25.43 \pm 0.29\%$) and for the biochemical catalyst high hydrolytic activity ($1,814 \pm 281$ U/g). In the second step, the transesterification reactions were carried out in batch reactors under appropriated conditions for each catalyst in terms of temperature, time and catalyst proportion. In the third step, the obtained products were purified and quantified by gas chromatography, ^1H NMR spectroscopy, viscosimetry and thermogravimetric analysis (TGA). The dataset obtained demonstrated that the formation of ethyl esters from the different feedstocks was feasible for the tested catalysts. Both catalysts (chemical and biochemical) were efficient in converting all fatty acids present in the lipidic feedstock into the corresponding ethyl esters and showed high stability under consecutive batch runs, with emphasis for the biochemical catalyst with a half-life time of 290 h. However, the poor quality of the feedstocks strong affected the performance of the catalysts in a different way. While the chemical catalyst was sensitive to high acidity levels, as verified in the macauba oil, the biochemical catalyst performance was influenced by the presence of peroxides indicating oxidation as showed in the andiroba oil. Except for these oils, all the other feedstocks originated biodiesel samples with appropriate characteristics to be used as fuel, including viscosity values between 3.9 to 6.0 (cSt) that are in accordance with specifications recommended by ASTM 6751-02. Even though the catalysts showed similar performances, the chemical route gave higher productivity than that attained by biochemical route. However, such lower productivity can be increased using non conventional heating systems as for instance, micro-wave irradiation and ultrasound. The results obtained in this work demonstrated that the selected heterogeneous catalysts possess potential to replace the homogeneous systems usually employed in the biodiesel synthesis. Such replacement offers advantages that can provided a considerable increase in the perspectives to attain an environmental sustainability of process as a whole.

Keywords: Biodiesel, Heterogeneous catalyst, Transesterification, Ethyl route.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1. Representação esquemática da reação global de transesterificação.....	31
Figura 2.2. Representação esquemática das etapas envolvidas na transesterificação.	31
Figura 3.1. Ilustração do aparato experimental utilizado nas reações de transesterificação empregando catalisador heterogêneo químico	51
Figura 3.2. Ilustração do aparato experimental utilizado nas reações de transesterificação empregando catalisador heterogêneo bioquímico	52
Figura 3.3. Região entre 4,35 a 4,05 ppm dos espectros simulados de RMN ¹ H dos TG, DG, MG e ésteres etílicos	60
Figura 3.4. Desdobramento dos picos de ressonância segundo a regra do n+1	61
Figura 3.5. Área dos desdobramentos do quarteto gerado pelos átomos de hidrogênio metilênicos do grupo etoxílico dos ésteres etílicos.....	61
Figura 4.1. Ressonância magnética nuclear de prótons da amostra de biodiesel de andiroba sintetizado por via química (Nb ₂ O ₅ /Na).	67
Figura 4.2. Ressonância magnética nuclear de prótons da amostra de biodiesel de babaçu sintetizado por via química (Nb ₂ O ₅ /Na).	67
Figura 4.3. Ressonância magnética nuclear de prótons da amostra de biodiesel de crambe sintetizado por via química (Nb ₂ O ₅ /Na).	68
Figura 4.4. Ressonância magnética nuclear de prótons da amostra de biodiesel de macaúba sintetizado por via química (Nb ₂ O ₅ /Na).	68
Figura 4.5. Ressonância magnética nuclear de prótons da amostra de biodiesel de pinhão manso sintetizado por via química (Nb ₂ O ₅ /Na).	69
Figura 4.6. Ressonância magnética nuclear de prótons da amostra de biodiesel de sebo bovino sintetizado por via química (Nb ₂ O ₅ /Na).....	69
Figura 4.7. Ressonância magnética nuclear de prótons da amostra de biodiesel de soja sintetizado por via química (Nb ₂ O ₅ /Na).	70
Figura 4.8. Ressonância magnética nuclear de prótons da amostra de biodiesel.....	74
de babaçu obtida na reação catalisada com Nb ₂ O ₅ /Na recuperado.	74
Figura 4.9. Perfil de formação dos ésteres de etila em função do tempo de reação da transesterificação dos óleos de andiroba (Amostras 1 e 2), babaçu, macaúba catalisada por via bioquímica (lipase de <i>Burkoldheria cepacia</i> imobilizada em SiO ₂ -PVA).....	76

Figura 4.10. Perfil de formação dos ésteres de etila em função do tempo de reação da transesterificação dos óleos de palma, pinhão manso e sebo bovino catalisada por via bioquímica (lipase de <i>Burkoldheria cepacia</i> imobilizada em SiO ₂ -PVA).....	77
Figura 4.11. Estabilidade operacional do catalisador bioquímico em bateladas consecutivas de transesterificação do óleo de babaçu a 45°C. (a) rendimento de transesterificação, (b) viscosidade do produto transesterificado ao final de cada ciclo.....	79
Figura 4.12- TGA das matérias-primas lipídicas e dos produtos obtidos na transesterificação por via química e bioquímica.	81

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1. Exemplos de catalisadores usados na produção de biodiesel.....	33
Tabela 2.2 Métodos de imobilização de enzimas	39
Tabela 2.3. Especificações do biodiesel segundo Resolução ANP N° 4.....	43
Tabela 3.1. Fornecedores das matérias-primas lipídicas.....	47
Tabela 3.2. Principais equipamentos utilizados durante a realização do trabalho.....	48
Tabela 3.3. Cálculo da razão molar utilizada para cada matéria-prima testada, tomando como parâmetro massa molar e razão mássica	51
Tabela 3.4. Condições de operação para a determinação dos ésteres etílicos purificados.....	58
Tabela 3.5. Condições de operação para a determinação dos ésteres etílicos	59
Tabela 4.1. Propriedades das matérias-primas lipídicas	62
Tabela 4.2. Composição em ácidos graxos das matérias-primas lipídicas	64
Tabela 4.3. Propriedades texturais do catalisador químico	65
Tabela 4.4. Propriedades texturais do suporte e do catalisador bioquímico (lipase imobilizada em SiO ₂ -PVA)	66
Tabela 4.5 Perfil dos ésteres de etila formados na transesterificação de diferentes matérias-primas lipídicas por catálise química	71
Tabela 4.6. Resultados obtidos nas reações de transesterificação de diferentes matérias-primas catalisada pelo óxido de Nb/Na por via etílica.....	72
Tabela 4.7. Quantificação de sódio no catalisador químico original e recuperado empregando diferentes solventes na etapa de lavagem.....	73
Tabela 4.8. Comparação do perfil dos ésteres de etila formados nas reações de transesterificação química do óleo de babaçu em bateladas consecutivas.....	74
Tabela 4.9 Rendimentos de transesterificação e valores de viscosidade e densidade dos produtos purificados obtidos nas bateladas consecutivas	74
Tabela 4.10. Perfil dos ésteres de etila nas amostras de biodiesel obtidas por catálise bioquímica	78
Tabela 4.11. Valores de viscosidade, densidade e teor de água das amostras de biodiesel obtidas por catálise bioquímica	78

Tabela 4.12. Etapas e temperaturas de degradação térmica para as matérias-primas lipídicas e das amostras de biodiesel sintetizado pela atuação dos catalisadores heterogêneos (químico e bioquímico)..... 82

Tabela 4.13. Comparação do desempenho dos catalisadores heterogêneos na síntese de biodiesel a partir de diferentes matérias-primas pela rota etílica 83

LISTA DE SIGLAS

ANP	Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustível
ASTM	American Society for Testing and Materials
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
Nb₂O₅	Óxido de Níbio
ND	Não Detectado
NI	Não Identificado
PEG	Polietilenoglicol
PNPB	Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel
PS	Lipase de <i>Burkholderia cepacia</i>
PVA	Álcool polivinílico
RMN ¹H	Ressonância Magnética Nuclear de Próton
SiO₂-PVA	Polissiloxano-Álcool Polivinílico
TEOS	Tetraetilortossilicato
TGA	Análise Termogravimétrica

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	17
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
2.1. Biodiesel	20
2.2. Matérias-primas para produção de biodiesel	21
2.2.1. Óleo de andiroba	22
2.2.2. Óleo de babaçu	23
2.2.3. Óleo de macaúba	24
2.2.4. Óleo de palma	26
2.2.5. Óleo de pinhão manso	27
2.2.6. Sebo bovino	28
2.3. Processos de obtenção de biodiesel.....	29
2.4. Síntese de biodiesel por transesterificação	30
2.5. Catalisadores heterogêneos químicos.....	34
2.5.1. Óxido de nióbio impregnado com sódio (Nb/Na).....	35
2.6. Catalisadores heterogêneos bioquímicos.....	36
2.6.1. Lipases	37
2.6.2. Imobilização de lipases.....	38
2.7. Propriedades do biodiesel.....	41
2.8. Métodos analíticos para quantificação da qualidade do biodiesel	45
3. MATERIAIS E MÉTODOS	47
3.1. Catalisadores	47
3.2. Matérias-primas	47
3.3. Outros reagentes.....	47
3.4. Equipamentos.....	48
3.5. Metodologia experimental.....	49
3.5.1. Preparo do catalisador químico Nióbio/Sódio	49
3.5.2. Preparo do catalisador bioquímico	49
3.5.3. Síntese de biodiesel por catálise química	50
3.5.4. Síntese de biodiesel por catálise bioquímica	51
3.5.5. Separação do catalisador e purificação do biodiesel.....	52
3.5.5.1. Biodiesel obtido por catálise química.....	52
3.5.5.2. Biodiesel obtido por catálise bioquímica.....	53
3.5.6. Reutilização do catalisador em bateladas consecutivas.....	53
3.5.6.1. Reutilização do catalisador químico.....	53
3.5.6.2. Reutilização do catalisador bioquímico.....	53

3.6. Métodos de análise	54
3.6.1. Caracterização das propriedades das matérias-primas lipídicas	54
3.6.2. Determinação do perfil em ácidos graxos das matérias-primas lipídicas.....	55
3.6.3. Análises texturais dos catalisadores heterogêneos	55
3.6.4. Atividade dos catalisadores	55
3.6.4.1. Atividade do catalisador químico (Na).....	55
3.6.4.2 Atividade hidrolítica do catalisador bioquímico	56
3.6.5. Dosagem da umidade	57
3.6.6. Quantificação de sódio no produto obtido pela via química	57
3.6.7. Densidade	57
3.6.8. Viscosidade	57
3.6.9. Análise Termogravimétrica (TGA).....	57
3.6.10. Determinação dos ésteres etílicos	58
3.6.10.1. Ésteres obtidos por via química	58
3.6.10.2. Ésteres obtidos por via enzimática	59
3.6.11. Ressonância Magnética Nuclear de Próton (RMN ¹ H)	59
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	62
4.1. Propriedades das matérias-primas lipídicas.....	62
4.1.1. Composição química em ácidos graxos das matérias-primas lipídicas.....	63
4.2. Propriedades dos catalisadores heterogêneos	65
4.2.1. Propriedades do catalisador químico.....	65
4.2.2. Propriedades do catalisador bioquímico.....	66
4.3. Síntese de biodiesel por catálise química	66
4.4. Reutilização do catalisador químico em batelada consecutiva.....	73
4.5. Síntese de biodiesel por catálise bioquímica	75
4.6. Reutilização do catalisador bioquímico em bateladas consecutivas	79
4.7. Comparação do desempenho dos catalisadores heterogêneos na síntese de biodiesel pela rota etílica	80
5. CONCLUSÕES	85
6. RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	87

1. INTRODUÇÃO

O aumento da demanda de combustíveis e à crescente preocupação com o meio ambiente, preconizou a busca por fontes alternativas de energia. As pesquisas têm se concentrado no desenvolvimento de novos insumos básicos, de caráter renovável, para a produção de combustíveis que possam substituir os derivados de petróleo, o que coloca a biomassa em um papel de destaque, em razão da sua natureza renovável, ampla disponibilidade, biodegradabilidade e baixo custo (SUAREZ; MENEGHETTI, 2007).

Os dois principais biocombustíveis líquidos usados no Brasil são o etanol (álcool) extraído de cana-de-açúcar e, em escala crescente, o biodiesel, que é produzido a partir de óleos vegetais ou de gorduras animais e adicionado ao diesel de petróleo em proporções variáveis. Cerca de 45% da energia e 18% dos combustíveis consumidos no Brasil já são renováveis. No resto do mundo, 86% da energia vêm de fontes energéticas não-renováveis. Pioneiro mundial no uso de biocombustíveis, o Brasil alcançou uma posição almejada por muitos países que buscam fontes renováveis de energia, como alternativas estratégicas ao petróleo (ANP, 2011).

A produção de biodiesel é considerada área prioritária para desenvolvimento no país desde 2002 quando foi anunciado pelo Governo Federal o Programa Brasileiro de Desenvolvimento Tecnológico do Biodiesel (PROBIODIESEL), tendo como objetivo estabelecer um arcabouço regulatório para o desenvolvimento e a produção nacional de biodiesel (KNOTHE et al., 2006). O Brasil está entre os maiores produtores e consumidores de biodiesel do mundo, com uma produção anual, em 2010, de 2,4 bilhões de litros e uma capacidade instalada, para a produção de 5,8 bilhões de litros (ANP, 2011).

Desde 1º de janeiro de 2010, o óleo diesel comercializado em todo o Brasil contém 5% de biodiesel. Esta regra foi estabelecida pela Resolução nº 6/2009 do Conselho Nacional de Política Energética (CNPE), publicada no Diário Oficial da União (DOU) em 26 de outubro de 2009, que aumentou de 4% para 5% o percentual obrigatório de mistura de biodiesel ao óleo diesel. A contínua elevação do percentual de adição de biodiesel ao diesel demonstra o sucesso do Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB) e da experiência acumulada pelo Brasil na produção e no uso em larga escala de biocombustíveis (ANP, 2011).

Entretanto, a produção de biodiesel ainda está dependente das produtoras de óleo vegetal, sendo a produção por matéria-prima correspondente a 81% à soja, 8% ao caroço de algodão, 5% ao sebo, 4% à palma, 2% à mamona e 1% ao girassol (ABDALLA; SILVA; GODOI, 2008). Levando-se em conta a grande diversidade de matérias-primas que o Brasil

possui, é necessário analisar adequadamente os diversos parâmetros envolvidos, como custos de produção, taxas de emissões ao longo do ciclo de vida do produto bem e nível de empregos gerados. Por exemplo, de acordo com levantamento feito pelo NAE (Núcleo de Assuntos Estratégicos da Presidência da República), o balanço energético do biodiesel de soja, sem levar em consideração os subprodutos, resulta em uma relação produção/consumo de 1,43, ou seja, para cada unidade de energia investida na produção de soja para combustível, é produzida 1,43 unidades de energia renovável. Para o dendê, o balanço energético chega a 5,6, e para a macaúba, 4,2 (RIBEIRO, 2010).

As primeiras rotas alternativas a serem exploradas no Brasil, e que já estão em funcionamento comercial, foram o uso de óleos residuais de frituras e a esterificação de ácidos graxos, que permitem a produção de biodiesel utilizando passivos ambientais de residências ou restaurantes e das indústrias de processamento de óleos e gorduras. Mais recentemente, diversos estudos têm reportado, o potencial de fontes oleaginosas não usuais, não raro consorciando oleaginosas perenes, como a macaúba e o pinhão-manso, com produção de gado e grãos (SUAREZ et al., 2009).

Neste contexto, propõe-se no presente trabalho o uso de diferentes matérias-primas lipídicas para a produção de biodiesel: óleos vegetais (andiroba, babaçu, macaúba, palma e pinhão manso) e gorduras residuais (sebo bovino). A motivação do uso dessas matérias-primas está no fato de apresentarem um forte potencial para a produção de óleo combustível, tendo em vista que são de baixo custo e abundantes em localidades carentes de fontes de energia, o que estimula a realização de pesquisas nesta área, procurando benefícios ambientais, energéticos e econômicos.

Neste trabalho foi também proposto a substituição do metanol por etanol que é uma estratégia incentivada pelo governo brasileiro em função da disponibilidade deste álcool no país, o qual é produzido em larga escala para ser misturado à gasolina, além de ser um produto obtido de fontes renováveis, o que torna o processo de obtenção de biodiesel totalmente independente do petróleo, promovendo, desta forma, a produção de combustível completamente por meio de fontes renováveis (VIEITEZ et al, 2010). Esta opção, quando associada ao uso de catalisadores heterogêneos em substituição aos catalisadores homogêneos pode tornar a produção de biodiesel um processo totalmente inserido nos conceitos de rotas ambientalmente amigáveis (KISS; JOVANOVIĆ; BOSKOVIĆ, 2010). Esta abordagem permite ainda a obtenção dos produtos de interesse com alto rendimento, envolvendo um número menor de operações básicas. Evitam-se, ainda, problemas com rejeitos e o uso de

catalisadores agressivos ao meio ambiente como ácidos e bases fortes. Outra vantagem é a fácil separação do catalisador utilizado, o que possibilita sua recuperação ao final do processo para posterior reutilização. Desta forma, processos mais limpos, que possam competir do ponto de vista industrial e econômico com os processos clássicos, significariam um benefício importante para a produção de combustíveis renováveis (PINTO et al, 2005; DABDOUB; BRONZEL; RAMPIN, 2009).

Uma série de catalisadores ácidos e básicos sólidos com características de ação heterogênea vem sendo intensivamente pesquisada nos últimos anos, o que se reflete no número crescente de publicações e patentes na área (QUINTELLA et al., 2009). Na literatura podem ser encontrados diversos tipos de catalisadores heterogêneos que, em geral, podem ser classificados em três grandes grupos: catalisadores sólidos alcalinos, catalisadores sólidos ácidos e enzimas imobilizadas (DABDOUB; BRONZEL; RAMPIN, 2009).

Desta forma, para o desenvolvimento desse projeto foram selecionados dois catalisadores heterogêneos: químico (Nb_2O_5 impregnado com Na) e bioquímico (lipase imobilizada) de comprovada potencialidade para a reação proposta. Tomando por base essas premissas, o objetivo global do projeto foi alcançado mediante a execução das seguintes etapas, que podem ser visualizadas como objetivos específicos:

- i) Obter e caracterizar os catalisadores heterogêneos (químico e bioquímico) aplicando técnicas e protocolos já estabelecidos,
- ii) Testar a potencialidade dos catalisadores propostos na transesterificação de diferentes matérias-primas lipídicas em meio isento de solventes usando etanol como agente acilante,
- iii) Determinar a qualidade dos produtos transesterificados para uso como biocombustível.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nesta revisão bibliográfica são enfocados os principais temas relacionados com o trabalho desenvolvido, iniciando com uma abordagem sobre o biodiesel, ressaltando as matérias-primas lipídicas selecionadas para o estudo neste projeto e o processo de obtenção. Em seguida será dado um enfoque na utilização de catalisadores heterogêneos, na síntese de biodiesel pela rota etílica.

2.1. Biodiesel

Biodiesel é definido pelo Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB) como um “biocombustível derivado de fontes renováveis para uso em motores de combustão interna com ignição ou para a geração de outro tipo de energia que possa substituir parcial ou totalmente os combustíveis fósseis” (POUSA; SANTOS; SUAREZ, 2007). Pode ser usado puro ou misturado ao diesel de petróleo, pois possui características semelhantes, no entanto, apresenta melhores propriedades que o diesel derivado de petróleo visto que é um combustível renovável, biodegradável, atóxico e virtualmente livre de enxofre e compostos aromáticos (SINGH; SINGH, 2010).

Uma das grandes vantagens do biodiesel é sua adaptabilidade aos motores do ciclo diesel, pois ao contrário de outros combustíveis limpos, como o gás natural e o biogás, a combustão de biodiesel não requer adaptação dos motores, configurando-se em uma alternativa técnica capaz de atender a frota movida a diesel (RAMOS et al., 2003; PINTO et al., 2005).

Apesar das vantagens apontadas, o biodiesel possui menor poder calorífico, emite maior quantidade de óxidos de nitrogênio (NO_x) e possui maior densidade que o petrodiesel em regiões de clima frio (MURUGESAN et al., 2009). Além disso, o preço de mercado é relativamente superior ao diesel comercial. Entretanto, se o processo de recuperação e aproveitamento dos subprodutos (glicerina e catalisador) for otimizado, a produção de biodiesel pode ser obtida a um custo competitivo com o preço comercial do óleo diesel, ou seja, aquele verificado nas bombas dos postos de abastecimento (SUAREZ et al., 2009).

O Brasil, devido ao seu pioneirismo no setor de biocombustíveis, tem firmado parcerias de transferência de tecnologia e cooperação na produção e comercialização de biocombustíveis com vários países (MASIEIRO; LOPES, 2008). Atualmente o Brasil é o segundo produtor mundial de biodiesel, contando com 63 plantas produtoras autorizadas pela

Agência Nacional do Petróleo (ANP) para operação no país, correspondendo a uma capacidade total autorizada de 17.712,95 m³/dia. Destas 67 plantas, 61 possuem autorização para comercialização do biodiesel produzido, correspondendo a 17.015,25 m³/dia de capacidade autorizada para comercialização (ANP, 2011).

A introdução do biodiesel na matriz energética brasileira é reconhecida internacionalmente como um caso de sucesso em termos de uso de combustível renovável em larga escala. A contínua elevação do percentual de adição de biodiesel ao diesel demonstra o sucesso do PNPB e da experiência acumulada pelo Brasil na produção e no uso em larga escala de biocombustíveis (ANP, 2011).

2.2. Matérias-primas para produção de biodiesel

Os óleos vegetais e gorduras são considerados matérias-primas promissoras para a produção de biodiesel, pois são naturalmente renováveis, podem ser produzidos em larga escala e são ambientalmente favoráveis. Os óleos e gorduras são substâncias insolúveis em água, de origem animal ou vegetal, formados predominantemente por ésteres de triacilgliceróis, produtos resultantes da esterificação entre o glicerol e ácidos graxos (REDA; CARNEIRO, 2007). Os ácidos graxos mais comuns encontrados naturalmente nos óleos e gorduras são láurico (**C12:0**), palmítico (**C16:0**), esteárico (**C18:0**), oléico (**C18:1**) e linoléico (**C18:2**).

Os óleos vegetais podem ser comestíveis ou conterem alguma substância que inviabiliza o seu consumo, sendo, portanto, não comestíveis. Mais de 95% das matérias-primas empregadas na produção do biodiesel provem de óleos vegetais comestíveis, uma vez que as propriedades dos seus derivados ésteres (biodiesel) atendem as especificações para serem utilizados como substituto ao óleo diesel e a cadeia de produção das oleaginosas já é bem estabelecida. Entretanto, a utilização pode ocasionar alguns inconvenientes tais como a possibilidade de competição entre a cadeia alimentícia e de biocombustíveis, o que implicaria na elevação do preço de ambos os produtos (LEUNGH; WU; LEUNGH, 2010). Um dos grandes desafios dos processos de produção de biocombustíveis é dispor de matérias-primas capazes de atender às expectativas dos programas energéticos sem impactar de forma significativa a produção de alimentos.

No Brasil, 85,81% do biodiesel já é produzido em escala industrial utilizando óleo de soja como matéria-prima. Entretanto, o óleo de soja está inserido na cadeia alimentícia, o que leva a busca de matérias-primas alternativas para a produção de biodiesel, como os óleos

vegetais de andiroba, babaçu, macaúba, palma, pinhão-manso e gorduras residuais como sebo bovino. A potencialidade nacional quanto à produção de óleos vegetais é garantida pela diversidade de culturas que podem ser produzidas no país.

Diante das diversas fontes de óleos e gorduras com potencial para produzir um combustível que venha a substituir parcial ou totalmente o diesel fóssil, deve-se ter clareza que três aspectos possam ser atendidos: viabilidade técnica e econômica para a produção e obtenção do óleo ou gordura em escala suficiente para atender à demanda pelo biocombustível; viabilidade técnica e econômica para transformá-lo em biocombustível; e, garantias de que a qualidade do biocombustível produzido será compatível com o seu uso em motores veiculares ou estacionários. Caso um desses três aspectos não seja contemplado, certamente não se deve considerar a fonte como matéria-prima potencial para programas energéticos (OLIVEIRA; MANTOVANI, 2009).

Em função da possibilidade de cultivo de diferentes oleaginosas no Brasil e, sabendo *a priori*, que a qualidade biodiesel depende das matérias-primas empregadas no processo de produção, selecionou-se para a execução do presente trabalho matérias-primas lipídicas de baixo impacto no setor alimentício, incluindo óleo de andiroba, babaçu, macaúba, palma, pinhão manso e gordura residual (sebo bovino).

2.2.1. Óleo de andiroba

A andiroba (*Carapa*) é composta por duas espécies *Carapa procera* e *Carapa guyanensis* que pertencem à mesma família que o mogno (*Meliaceae*). A espécie *Carapa procera* ocorre na África e América do Sul, enquanto que *C. guyanensis* ocorre da América Central até o norte da América do Sul (FERRARI et al., 2003). No Brasil ela ocorre em toda a Bacia Amazônica e registra-se a maior ocorrência nos estados do Pará, Amapá, Amazonas e Maranhão (BRASIL, 1998). Observa-se, portanto, que na Amazônia brasileira encontram-se sementes de andiroba o ano todo (LOUREIRO; SILVA; ALENCAR, 1979).

A andiroba é uma espécie arbórea de sub-dossel ou dossel, podendo chegar a 30 m, apresenta flores com odor e sabor característicos, e castanhas de cor marrom onde está contido o óleo. Inicia a frutificação 10 anos após o plantio, com cada fruto contendo de 4 a 6 sementes. Uma árvore de andiroba é capaz de produzir de 180 a 200 kg de sementes por ano que contêm, aproximadamente, 60 % de óleo em massa (AMBROZIN et al., 2006).

A extração do óleo pode ser realizada por dois métodos distintos, método artesanal e industrial. O rendimento do processo artesanal é estimado em 4%, ou seja, 25 kg de semente

geram 1 kg de óleo, sendo que o preço médio de venda em estabelecimentos varejistas da Amazônia situa-se em torno de R\$ 8,00/ litro de óleo. Enquanto que, no processo industrial o rendimento industrial alcança o dobro do artesanal, cerca de 8%, ou seja, 25 kg de semente geram 2 kg de óleo. O óleo produzido industrialmente chega a ser vendido em supermercados como cosmético (óleo para banho) por até R\$ 70 o frasco contendo 140 mL (SILVA, 2005).

O óleo de andiroba tem coloração amarelo-clara, gosto extremamente amargo e aroma “*sui generis*”, solidifica em temperaturas inferiores a 25°C, rancifica rapidamente após a extração de sementes, sendo considerado impróprio para alimentação, porém tais características variam de acordo com o processo de extração. É constituído basicamente dos ácidos graxos: palmítico, palmitolêico, esteárico, oleico, linoleico, linolênico, araquídico, sendo o ácido oléico encontrado em maior quantidade (cerca de 52%) seguido pelo palmítico (28%) (CARVALHO, 2004).

Segundo dados da Fundação Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística – IBGE (2010) estima-se que no Brasil são consumidos cerca de 30 mil litros de óleo por ano, com exportação anual de 450 mil litros, em média.

Na literatura já existem alguns trabalhos que descrevem a utilização do óleo de andiroba como matéria-prima na síntese de biodiesel. Silva (2005) utilizou óleo de andiroba como insumo na síntese de biodiesel pela rota etílica e observou que a utilização dos ésteres etílicos do óleo de andiroba como biodiesel ou lubrificante tenderia a ser uma alternativa apropriada para uso em motores geradores de energia elétrica nas localidades de difícil acesso da região amazônica, uma vez que os frutos da árvore de andiroba são facilmente encontrados próximos às habitações de população local. O autor também destaca que os ésteres etílicos do óleo de andiroba por serem menos insaturados apresentam a vantagem de possuírem uma maior estabilidade oxidativa, diminuindo a tendência para a formação de gomas que provocariam entupimentos em mangueiras, injetores, maquinarias e pequenas tubulações.

2.2.2. Óleo de babaçu

Babaçu (*Orbignya martiana*, *O. oleifera* ou *O. speciosa*) é uma árvore nativa das regiões Norte, Nordeste e Central do Brasil, concentrando principalmente nos estados do Maranhão, Piauí, Tocantins e Goiás.

O Nordeste brasileiro possui uma área de cerca de 12 milhões de hectares plantados com babaçu, sendo que a maior parte está concentrada no estado do Maranhão. Mensalmente, são extraídas em torno de 140.000 toneladas de amêndoas destes babaçuais. Contudo, o

potencial do babaçu continua inexplorado sendo possível o aproveitamento econômico para produção de carvão, óleo combustível, gás, lubrificante e óleo comestível (TEIXEIRA, 2007).

No que tange à produção de óleo combustível, o óleo de babaçu possui características excelentes para produção de biodiesel, devido sua composição ser predominantemente láurica. Este fato facilita a reação de transesterificação, pois os ésteres láuricos são compostos de cadeias curtas que interagem mais eficientemente e efetivamente com o agente acilante e com o catalisador, de modo a se obter um produto, biodiesel, de excelentes características físico-químicas, inclusive quando o catalisador é diferente do NaOH, que é o mais utilizado. Quando se usa catalisador heterogêneo e o óleo de babaçu para síntese de biodiesel, rendimentos mais elevados em relação aos outros óleos são normalmente alcançados (LIMA et al., 2007).

Considerando os 17 milhões de hectares de floresta onde predominam a palmeira do babaçu e as possibilidades de aproveitamento integral do côco, o babaçu constitui potencialmente, uma extraordinária fonte de matéria-prima para a produção de biodiesel (FREITAS et al., 2009; LIMA et al., 2007) enquanto que as demais partes da palmeira podem ser utilizadas para outros propósitos (TEIXEIRA, 2007).

O óleo de babaçu quando transformado em biodiesel pode ser uma alternativa economicamente viável, pois o combustível é produzido no próprio local de uso que normalmente são regiões isoladas do nosso país (ALBIERO et al., 2007).

2.2.3. Óleo de macaúba

Macaúba, macaúva, coco-baboso ou coco-de-espinho (*Acrocomia aculeata*) é uma palmeira rústica, espinhosa, com mais de 16m de altura e apresenta alta produtividade em cachos e em óleo. Distribui-se ao longo da América tropical e subtropical, desde o sul do México e Antilhas até o sul do Brasil, chegando ao Paraguai e Argentina, sendo mais abundante na região do cerrado. No estado de Minas Gerais ocorrem grandes populações de macaúba, apontadas como economicamente promissoras. Grupamentos igualmente importantes ocorrem no Paraguai, Argentina, Bolívia, Sul do Brasil, Mato Grosso do Sul, Mato Grosso e no Ceará. A espécie é adaptada a solos pobres cobertos por cerrados no Estado de São Paulo e são resistentes ao fogo e possui boa tolerância a secas (DUARTE et al., 2010).

A macaúba apresenta inflorescências amareladas e os cachos de frutos de tom marrom-amarelado. Os frutos são esféricos ou ligeiramente achatados, em forma de drupa globosa com diâmetro variando de 2,5 a 5,0 cm. As amêndoas são oleaginosas, comestíveis e

revestidas de uma fina camada de tegumento. Cada fruto contém, geralmente, uma semente envolvida por endocarpo duro e escuro com aproximadamente 3 mm de espessura. A frutificação ocorre durante todo o ano e os frutos amadurecem, principalmente, entre os meses de setembro e janeiro (SCARIOT, 1998).

O uso dos recursos da macaúba são muito diversificados: o estipe, por exemplo, é utilizado como madeira para mourão, tábuas, ripas, calhas para água, etc. A medula do estipe e o meristema apical podem ser aproveitados como alimento. As folhas servem de matéria-prima para artesanato e forragem animal. O mesocarpo é geralmente empregado como goma de mascar, para fabricação de licores, sorvetes, doces e óleo de cozinha. O endocarpo duro pode facilmente substituir a brita de concreto ou para material de artesanato. O palmiste pode ser utilizado para produção de óleo de cozinha, ingrediente para sabão (possui alta concentração de ácido láurico, componente de cosméticos), ou consumo “*in natura*” (ALMEIDA, 2003).

Além disso, os frutos da macaúba fornecem dois tipos de óleo economicamente importantes: o óleo da polpa e o óleo da amêndoa que apresentam grande potencial para produção de biodiesel. Segundo publicação do CETEC (2005), o teor de óleo no fruto fresco chega a 16,2% com umidade de 36,5% e do fruto seco 25,5% óleo. A amêndoa apresenta uma maior composição em ácido láurico C12 ($\pm 48\%$) seguido de oléico ($\pm 37\%$) e linoleico (15%), enquanto os óleos provenientes da casca e da polpa apresentam uma maior composição de ácido oléico ($\pm 58\%$) e linoleico ($\pm 16\%$). Essa composição em ácidos graxos é favorável do ponto de vista da estabilidade oxidativa do óleo para a produção de biodiesel.

A cadeia produtiva da macaúba ainda está em processo de reestruturação. No estado de Minas Gerais, o elo de produção agrícola da matéria-prima tem se sustentado principalmente em dois segmentos: o extrativismo de maciços naturais e a implantação de plantios comerciais da espécie. O extrativismo apresenta como pontos fortes: a disponibilidade dos frutos para colheita imediata, uma vez que os macaubais nativos já se encontram em produção; a possibilidade de consórcio da macaúba com outras culturas tais como milho, feijão, cana, mamona, hortaliças e pastagens para a pecuária; e a geração de renda proporcionada aos agricultores familiares e extrativistas que utilizam a coleta do coco como uma atividade produtiva complementar. Deste modo acredita-se que a macaúba poderá suprir em médio prazo, a demanda nacional por óleo vegetal se cultivada, de forma ordenada, em consórcio com pastagens (DUARTE et al. 2010).

2.2.4. Óleo de palma

A palmeira é originária do oeste da África, cresce em regiões tropicais da Ásia, África e América, mas é amplamente cultivada na Malásia e Indonésia. A palma (*Elaeis guinensis*) tem um cultivo perene, começa a produzir frutos a partir dos 3 anos, seu fruto é conhecido como dendê e seu óleo como azeite de dendê ou óleo de palma. A palmeira chega a alcançar 15 m de altura, seus frutos são de cor alaranjada, a semente ocupa totalmente o fruto e a árvore possui um tempo de vida de 25 a 30 anos. O rendimento do óleo por hectare é maior que qualquer outra oleaginosa (GUNSTONE; HARDWOOD; PADLEY, 2007).

No sudoeste asiático, o rendimento em média do óleo de palma, é da ordem de 4 toneladas por hectare e em condições mais favoráveis são relatados rendimentos de 10 toneladas por hectare. Em contrapartida, a soja plantada nos Estados Unidos gera 2,5 toneladas de sementes por hectare e estas fornecem 0,5 toneladas de óleo. Além de requerer menor trabalho manual para colheita, a palma é também conhecida pelo alto rendimento de óleo vegetal. Um hectare de palma pode produzir aproximadamente cinco toneladas de óleo, comparado com outros óleos vegetais como canola e soja, os quais podem produzir uma tonelada e 375 kg cada um. Isto é, um rendimento de quase 5 vezes e 10 vezes mais elevado que a canola e a soja respectivamente, com a mesma área de terra cultivada. Além disso, o custo da produção do óleo de palma é o menor em relação às outras culturas oleaginosas (LIM; TEONG, 2010).

Segundo dados de 2008 do IBGE, a produção brasileira é apenas a nona do mundo, contando com 105 mil hectares plantados. No entanto, em 2010 o governo federal lançou o Programa Nacional do Dendê, para incentivar o mercado dessa oleaginosa no país. A meta ambiciosa é alcançar 10 milhões de hectares plantados, sendo que 130 mil hectares serão plantados até 2014, para alçar o país à condição de principal produtor mundial de óleo de palma, ultrapassando os atuais líderes, Tailândia e Indonésia, responsáveis por 90% da produção mundial (FREITAS, 2010).

O óleo de palma é extraído da polpa e apresenta elevada proporção dos ácidos palmítico, oléico e linoléico. Em virtude de sua composição peculiar, rica em ácido palmítico (46,8%), destaca-se o comportamento do óleo nas transições e coexistências de fases sólidas e líquidas, que lhe confere uma consistência semi-sólida. O óleo de palma tem provado ser uma fonte eficiente de biodiesel. O rendimento médio de aproximadamente 6.000 L de óleo de

palma/ ha pode produzir 4.800 litros de biodiesel (KARMAKAR; KARMAKAR; MUKHERJEE, 2010).

No Brasil, principalmente nas regiões Norte e Nordeste, existe uma ampla produção de óleo de palma a baixo custo, em localidades carentes de fontes de energia, o que estimula a realização de pesquisas nesta área, visando a diminuição dos custos de produção do biodiesel de óleo de palma e procurando benefícios ambientais, energéticos e econômicos. Destaca-se ainda que o biodiesel originário de palmáceas apresenta uma qualidade superior aos das demais oleaginosas, devido ao maior teor de ácidos graxos de baixa massa molecular e com alto nível de saturação (MACEDO; MACEDO, 2004).

2.2.5. Óleo de pinhão manso

O pinhão manso (*Jatropha curcas*) também conhecido popularmente como pinhão paraguaio, pião purgueira, pinhão de purga, grão de maluco, pinhão bravo, turba, medicineira, sassi, pinhão do inferno, dentre outros, é provavelmente originário do Brasil, tendo sido introduzido por navegadores portugueses nas Ilhas do Arquipélago Cabo Verde e Guiné, de onde foi disseminado pelo continente Africano (ARRUDA et al., 2004).

O pinhão manso pode ser cultivado em terras não aráveis, crescem numa ampla variedade de condições climáticas, sem qualquer possibilidade de competir com a produção de alimentos, além de fornecer óleos para a substituição do diesel, o crescimento da árvore contribui efetivamente para reduzir as concentrações de CO₂ da atmosfera (KARMAKAR; KARMAKAR; MUKHERJEE, 2010).

O gênero *Jatropha* possui mais de 70 espécies de arbustos de crescimento rápido, como *Jatropha pohliana*, *Jatropha gossypifolia* e *Jatropha curcas*, que pode atingir 3 a 5 metros de altura, com diâmetro de tronco de 20 cm e produzir sementes contendo óleo de excelente qualidade (SHAH; SHARMA; GUPTA, 2005).

De acordo com informações recentes, a planta tem potencial de produzir acima de 4.000 kg/ha de grãos e que pode gerar mais que 1.400 kg/ha de óleo. No entanto, com o melhoramento genético e aprimoramento do sistema de produção, acredita-se que o pinhão-manso possa fornecer uma produtividade superior (DRUMOND et al., 2009).

Atualmente é possível listar alguns avanços nas pesquisas dentro e fora do Brasil. A Life Technologies, em parceria com a empresa americana SG Biofuels, conseguiu codificar os genes da planta. Com base nessas informações, os pesquisadores podem identificar mais rapidamente traços genéticos que possam gerar cultivares com rendimento e rentabilidade

superiores. No Brasil segundo a Embrapa, a primeira cultivar poderá surgir entre 2011 e 2013, abrindo caminho para a criação de políticas públicas e o desenvolvimento de cultivos comerciais (BIODIESELBr, 2010).

O óleo é o produto de maior valor agregado da cultura de pinhão manso e apresenta propriedades como: maior estabilidade oxidativa que o óleo de soja; menor viscosidade quando comparada ao da mamona e melhores propriedades a frio que o óleo de palma. A semente de pinhão manso possui em torno de 50% de óleo, principalmente triacilgliceróis com 0,4% de material insaponificável. O óleo é rico em ácido palmítico (16%), oleico (51%) e linoleico (23%) (GUNSTONE; HARDWOOD; PADLEY, 2007).

Atualmente o pinhão manso é considerado como uma das mais promissoras fontes de óleo com potencial para a produção de biodiesel na Ásia, Europa e África. Estudos recentes têm mostrado que blends contendo 40-50% de biodiesel de pinhão manso e diesel derivado do petróleo podem fornecer excelentes desempenhos sem quaisquer modificações no motor ou pré-aquecimento (LIM; TEONG, 2010).

O potencial energético do óleo de pinhão manso também está sendo considerado promissor para a produção de hidrocarbonetos passíveis de serem usados como querosene de aviação. A companhia aérea TAM efetuou o primeiro voo da América Latina com bioquerosene de aviação, produzido com óleo de pinhão manso no final de 2010. O bioquerosene de pinhão emite entre 65% e 80% menos carbono do que o querosene atualmente usado nas aeronaves, derivado de petróleo (PAMPLONA, 2010).

Apesar de ser ainda bastante controversa a produtividade destas espécies devido ao estágio prematuro das investigações científicas, estima-se obter por hectare até 2200 litros de óleo ao ano.

2.2.6. Sebo bovino

Sebo é basicamente gordura de gado e pode ser considerado como um subproduto da indústria de carne. A produção de sebo excede 8 milhões de toneladas, e o sebo, a banha de porco e a manteiga, ocupam as posições 5 e 7 na produção de óleos e gorduras acima dos quatro óleos mais produzidos (óleo de soja, palma, canola/ colza e girassol) (GUNSTONE; HARDWOOD; PADLEY, 2007).

As gorduras animais resultantes, principalmente, do abate de gado, aves e suínos são matérias-primas mais disponíveis, atualmente, e estão sendo usadas para a produção de biodiesel em escala comercial no Brasil. Essas gorduras são uma alternativa para o problema

de equilíbrio entre a produção de alimentos e energia, e apresentam um custo mais competitivo do biocombustível em relação aos combustíveis fósseis. No Brasil sobram por ano cerca de 500 mil toneladas de gorduras provenientes do abate de animais. Deve-se destacar que muitas dessas gorduras não têm um fim comercial, resultando em um enorme passivo ambiental para os frigoríficos que as produzem.

A gordura animal é a segunda matéria-prima mais utilizada para a produção de biodiesel no Brasil, atrás apenas do óleo de soja. No Boletim Mensal de Biodiesel divulgado em junho de 2011, pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), foi informado que a participação do sebo bovino foi da ordem de 14,03% (ANP, 2011).

Os dados da ANP mostram, ao mesmo tempo, uma grande variação mensal no uso de matérias-primas para a produção de biodiesel, mas, na soma, soja e sebo bovino respondem pela parte realmente significativa da produção. O algodão, o terceiro colocado, respondeu por cerca de 2,97% da produção em junho 2011, segundo a mais recente atualização do dado (ANP, 2011).

2.3. Processos de obtenção de biodiesel

Os problemas críticos da utilização dos óleos e gorduras *in natura* estão diretamente relacionados com a sua elevada viscosidade, baixa volatilidade e caráter poliinsaturado. Em virtude desses inconvenientes vários métodos têm sido investigados para reduzir a alta viscosidade das matérias-primas lipídicas e, assim, permitir o seu uso em motores diesel sem problemas operacionais, como a formação de incrustações e depósitos (KNOTHE et. al, 2006). A Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, na Resolução ANP nº 42 de 24 de novembro de 2004, regulamentou apenas o uso de ésteres metílicos ou etílicos de ácidos graxos, obtidos por meio dos métodos de transesterificação ou esterificação (SUAREZ, MEGHTTI, 2007).

Os métodos mais comuns utilizados para obtenção de biodiesel consistem na transesterificação de triglicerídeos ou a esterificação de ácidos graxos livres com álcoois de baixa massa molecular na presença de um catalisador adequado (FARAG; EL-MAGHRABY; TAHA, 2011).

A *transesterificação* é considerada a melhor rota para a utilização dos óleos vegetais como alternativa ao diesel fóssil, pois confere ao produto (biodiesel) características como viscosidade e índice de cetano muito próximas das do diesel. Os óleos e gorduras quando submetidos ao processo de transesterificação sofrem quedas bruscas nos valores do ponto de

névoa e viscosidade, podendo assim o combustível obtido ser queimado diretamente em motores diesel sem a necessidade de adaptação (FUKUDA; KONDO; NODA, 2001).

A *esterificação* é a rota na qual um ácido graxo reage com um mono-álcool de cadeia curta, também na presença de catalisador, dando origem a monoésteres de ácidos graxos (SUAREZ, MENEGHETTI, 2007).

Recentemente o método de hidroesterificação foi proposto para a produção de biodiesel (GOMES et al, 2009). Este método é conduzido em duas etapas, a primeira etapa consiste na hidrólise dos tri-, di- e mono acilgliceróis, produzindo ácidos graxos livres e glicerol. Após esta etapa a fase orgânica que contém os ácidos graxos livres é separada da fase aquosa que contem o glicerol. Na segunda fase os ácidos graxos são esterificados com o álcool para obter biodiesel. A hidroesterificação também permite o uso de qualquer ácido graxo como matéria-prima (gordura animal, óleo vegetal, óleo usado em cozinha, resíduos ácidos provenientes da produção de óleos vegetais, entre outros) independente da acidez e conteúdo de água (SOUSA et al., 2010).

2.4. Síntese de biodiesel por transesterificação

A reação de transesterificação na presença de um catalisador, representada pelas Figuras 2.1 e 2.2, é utilizada para produção de biodiesel, gerando glicerol como subproduto (MEHER; SAGAR; NAIK, 2006).

A equação geral da reação de transesterificação é representada na Figura 2.1. Para que a reação ocorra de forma adequada é importante que as três etapas consecutivas sejam monitoradas, bem como a reversibilidade da reação, conforme mostrado na Figura 2.2 (FUKUDA; KONDO; NODA, 2001). Na primeira etapa, os triglicerídeos são convertidos para diglicerídeos, os quais serão convertidos a monoglicerídeos na etapa posterior. Por último, monoglicerídeos são convertidos a glicerol. Em cada etapa da reação, ocorre a liberação de uma molécula do éster de interesse (NOUREDDINI; ZHU, 1997). O biodiesel formado deve ser purificado antes de sua utilização em motores e a glicerina pode ser recuperada, aumentando o lucro inerente ao processo, já que possui alto valor agregado (KNOTHE et al., 2006).

Figura 2.1. Representação esquemática da reação global de transesterificação.

Figura 2.2. Representação esquemática das etapas envolvidas na transesterificação.

Os catalisadores usados na reação de transesterificação podem ser homogêneos ou heterogêneos. Os catalisadores homogêneos mais usados são: hidróxidos de sódio (NaOH) ou potássio (KOH), seguidos dos alquilatos metálicos (metóxido ou etóxido de sódio), metais sódio e liga sódio-potássio (FUKUDA; KONDO; NODA, 2001).

Embora a transesterificação química, empregando catálise homogênea alcalina, resulte em altas taxas de conversão de triglicerídeos em seus respectivos ésteres, existem alguns inconvenientes que devem ser considerados: elevados gastos energéticos, difícil recuperação do glicerol, necessidade de remoção do catalisador, além de requerer o tratamento da água alcalina residual e o emprego de substratos e reagentes com baixa concentração de água e ácidos graxos livres. Além disso, o uso dos catalisadores alcalinos homogêneos gera problemas ao meio ambiente, exigindo inúmeras etapas de recuperação e purificação do produto final (PINTO et al., 2005; RAMOS et al., 2003).

Assim, a substituição da catálise homogênea pela heterogênea surge como uma opção tecnológica interessante, pois atende a demanda por processos menos poluentes e mais seletivos, em função das inúmeras vantagens que os processos heterogêneos oferecem sobre os homogêneos clássicos, tais como pouca ou nenhuma corrosão; fácil separação; poucos problemas com rejeitos; fácil manuseio e possibilidade de reutilização. Além disso, o uso de catalisador heterogêneo minimiza os problemas relativos às etapas finais de purificação do biodiesel, reduzindo a ocorrência das reações indesejáveis de saponificação e permite uma simplificação e redução dos custos dos processos pela diminuição do número de operações associadas (AKOH et al., 2007; CORDEIRO; SILVA; RAMOS, 2011). Várias pesquisas recentes relacionadas a transesterificação de triglicerídeos envolvem o uso de catalisadores heterogêneos, como por exemplo, zeólitas básicas, óxidos e carbonatos de metais alcalino-terrosos e enzimas, em particular lipases (CORDEIRO; SILVA; RAMOS, 2011; JOTHIRAMALINGAM; WANG, 2009; LEUNG; WU; LEUNG, 2010).

Na Tabela 2.1 são apresentados exemplos de catalisadores homogêneos e heterogêneos, normalmente utilizados para síntese de biodiesel. Vantagens e desvantagens associadas ao uso desses catalisadores são também listadas.

Tabela 2.1. Exemplos de catalisadores usados na produção de biodiesel

	Tipo	Exemplo	Vantagens	Desvantagens
Alcalinos	Homogêneos	NaOH, KOH Metóxidos	Alta atividade catalítica; baixo custo; cinética favorável, fáceis condições de operação	Requerem baixos níveis de ácidos graxos livres (AGL) e condições anidras; Formação de sabões e emulsões; Dificuldade na purificação da água residuária
	Heterogêneos	CaO, CaTiO ₃ , KOH/NaY, zeolita, alumina/sílica	Não são corrosivos, ambientalmente favoráveis; reutilizáveis; fácil separação; alta seletividade; maior tempo de vida útil do catalisador	Requerem baixos níveis de AGL, condições anidras e requer alta proporção molar de álcool e óleo; Requer alta temperatura e pressão de reação; Limitação de difusão e alto custo
Ácidos	Homogêneos	Ácido sulfúrico concentrado	Catalisa transesterificação e esterificação simultaneamente; evita formação de sabão	Corrosão de equipamentos; Gera mais resíduo da neutralização
	Heterogêneos	Nb ₂ O ₅ , ZnO/I ₂ , ZrO ₂ /SO ₄ ²⁻ , TiO ₂ /SO ₄ ²⁻ , zircônia sulfatada, fosfato de vanádio, ácido nióbico	Catalisa transesterificação e esterificação simultaneamente; reutilizável; ecofavoráveis.	Baixas concentrações locais de ácido; Baixa microporosidade; Limitações de difusão; Alto custo.
Enzimas		Lipases microbianas na forma imobilizada	Evita a formação de sabão; fácil purificação; não poluente; especificidade; reutilizável.	Custo elevado; Sensibilidade à desnaturação

Fonte: Adaptada de LEUNG; WU; LEUNG, 2010.

2.5. Catalisadores heterogêneos químicos

Várias classes de compostos químicos têm potencial como catalisadores para produção do biodiesel em meio heterogêneo. A forma de atuação destes catalisadores depende, naturalmente, da natureza dos sítios catalíticos de Lewis ou de Brønsted-Lowry presentes nestes sólidos. Adicionalmente, é preciso considerar os requisitos que os sítios ácidos de Lewis ou de Brønsted-Lowry devem atender para o bom desempenho do catalisador no processo de produção de monoésteres graxos (CORDEIRO; SILVA; RAMOS, 2011).

A acidez de Lewis está comumente associada aos sistemas não próticos resultantes da interação com metais, particularmente os de transição, por meio da capacidade de seus orbitais *d* incompletos em receber elétrons (MORENO; RAJAGOPAL, 2009). Neste caso, é desejável, que os sítios de Lewis tenham a capacidade de interagir com a carbonila de triacilgliceróis e/ou ácidos graxos de modo a potencializar a ação de um nucleófilo (ataque nucleofílico) sobre o carbono da carbonila e, depois de realizado o ciclo catalítico, que a acidez do sítio de Lewis não seja forte o suficiente para dificultar a dessorção das moléculas graxas da superfície. No caso dos sítios ácidos de Brønsted-Lowry, o ato de ceder prótons muitas vezes é acompanhado por fenômenos de lixiação da espécie catalítica. Neste contexto, o aspecto heterogêneo do catalisador é discutível, pois, mesmo que possa ser recuperado e reutilizado várias vezes, a reação catalisada por ácidos de Brønsted-Lowry é realizada em meio homogêneo.

Além disso, vários outros requisitos são necessários para que materiais sólidos apresentem potencial para uso como catalisadores heterogêneos. Entre estes, pode-se destacar: alta área superficial por unidade de volume; alta seletividade para síntese das moléculas de interesse; possibilidade de várias reutilizações antes da desativação; possibilidade de regeneração do catalisador após desativação; reprodutibilidade dos procedimentos de síntese do catalisador; alta estabilidade térmica; alta resistência mecânica e, alta resistência ao desgaste por fricção (CHORKENDORFF; NIEMANTSVERDIET, 2003).

A potencialidade dos catalisadores heterogêneos químicos para a produção do biodiesel foi publicada numa ampla revisão bibliográfica por Cordeiro, Silva e Ramos, 2011, incluindo as seguintes classes: zeólitas, óxidos e sais inorgânicos, compostos de coordenação e líquidos iônicos, resinas trocadoras de íons, ácidos e bases orgânicos e materiais lamelares. Alguns exemplos listados como eficientes e bastante aceitáveis em nível ambiental destacados por Suarez et al., 2007, são as resinas de troca iônica (Amberlyst 15, Smopex- 101 e Purolite

CT-175), zeólitas do tipo titanossilicato ou titano-aluminossilicato, como as comerciais ETS-4 e ETS-10, óxidos de alumínio dopados com hidróxido de sódio ($\text{Na}/\text{NaOH}/\gamma\text{-alumina}$) ou óxidos de estanho e zinco $((\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3)\text{X}(\text{SnO})\text{Y}(\text{ZnO})\text{Z})$, óxidos sulfatados e ácido nióbico ($\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$).

Alguns estudos listam várias aplicações de interesse industrial, nos quais catalisadores contendo nióbio demonstram melhor desempenho do que sistemas catalíticos tradicionais. Dessa forma, o nióbio apresenta-se como potencial substituto de catalisadores homogêneos não só devido à sua acentuada acidez, como também pelo fato de ser matéria-prima nacional (TANABE, 2003).

No presente trabalho utilizou-se óxido de nióbio ($\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) impregnado com NaOH como catalisador químico nas reações de transesterificação de diferentes matérias-primas lipídicas com etanol.

2.5.1. Óxido de nióbio impregnado com sódio (Nb/Na)

O Brasil é o detentor das maiores reservas mundiais de nióbio, além de ser o maior produtor mundial desse elemento. As reservas mundiais conhecidas de nióbio são de $14,5 \times 10^6$ t, sendo que o Brasil detém 12×10^6 t. A produção brasileira de nióbio representa 60% da produção mundial. Outros países produtores de nióbio são Canadá ($0,59 \times 10^6$ t), Nigéria ($0,32 \times 10^6$ t) e Zaire ($0,42 \times 10^6$ t) (SILVA FILHO, 2006).

Do consumo total de nióbio explorado 10 % são utilizados na produção de óxido de nióbio. Este óxido pode ser obtido a partir de dois processos distintos, um a partir do pirocloro e o outro por meio do processamento de columbita-tantalita. O primeiro é realizado pela CBMM, desde 1980, e o outro é obtido como subproduto do tântalo. Várias aplicações já foram identificadas na área de catálise para o nióbio e seus compostos. Em particular, o óxido de nióbio é o que apresenta maior acidez entre os óxidos metálicos (SERAFIM, 1994).

O óxido de nióbio (Nb_2O_5) geralmente possui coordenação octaédrica, sendo branco, estável e insolúvel em água. Apresenta excelente estabilidade e resistência à corrosão tanto em meio ácido quanto em meio básico, absorve na região do UV, possui elevada atividade catalítica (SAIRRE; BRONZE-UHLE; DONATE, 2005).

O óxido de nióbio hidratado ($\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), também denominado ácido nióbico é branco, possui grau de hidratação indeterminado e é mais reativo que o óxido de nióbio anidro, podendo ser dissolvido em soluções de NaOH , ácido oxálico, ácido tartárico, entre outras (LIU; XUE; LUO, 2006). Este material inorgânico de características poliméricas é de

fácil preparação possui estabilidade e seletividade para vários tipos de reação, elevada força ácida ($H_0 \leq -5,6$; corresponde a 70% da acidez do H_2SO_4), cristaliza a 853K e perde sua forte propriedade ácida quando tratado a temperaturas superiores a 800K (TAGLIAFERRO; SILVA; SILVA, 2005).

Muitos pesquisadores concentram suas atenções nas aplicações industriais de nióbio e seus compostos, para produção de catalisadores industriais e outros compostos. Devido à sua alta resistência à corrosão, alta condutividade elétrica e alto índice de refração, o nióbio é ideal para aplicações químicas e metalúrgicas. Em consequência deste fato há muitos estudos visando aumentar a aplicação do nióbio em catálise (TANABE; OKAZAKI, 1995).

Entre estas aplicações destaca-se: a catálise heterogênea (componentes de catalisadores ou adicionados em pequenas quantidades a catalisadores), tecnologia nuclear (indústria espacial e aeronáutica com as ligas nióbio–alumínio–titânio), supercondutividade (magnetos com liga nióbio–estanho), indústria eletrônica (capacitores), cerâmicas, implante ósseo e suturas internas (é completamente inerte aos fluidos corpóreos) e produção de lentes especiais (como as destinadas a microscópios, binóculos, máquinas fotográficas, filmadoras e telescópios) (PORTAL CBMM, 2010).

As amplas aplicações do Nb_2O_5 como catalisadores, possibilita também sua utilização como suporte, como fase suportada em sílica, magnésio, titânio, zircônio, zeólitas e alumina ou associado a outros metais (V, Pt, Mo e W) melhorando a seletividade em diversas reações. Sítios de Lewis são encontrados em todos os óxidos de nióbio suportados, enquanto sítios de Brönsted somente em suportes de alumina e de sílica (DE LA CRUZ, 2004).

2.6. Catalisadores heterogêneos bioquímicos

A rota enzimática para a produção de biodiesel é atrativa, pois as enzimas são biodegradáveis e atendem aos apelos atuais da química verde, apresentam maior compatibilidade com as variações de qualidade das matérias-primas, uma vez que toleram maiores teores de ácidos graxos livres e de água presentes no meio reacional. Adicionalmente, a rota enzimática é capaz de produzir o biodiesel em menor número de etapas e em condições reacionais brandas, levando a redução do consumo energético e da quantidade de água residual gerada no processo (ANTCZAK et al., 2009; DE CASTRO et al, 2010; FJERBAEK; CHRISTENSEM; NORDDAHL, 2008; SALIS; MONDUZZI; SOLINAS, 2007; TAN et al, 2010). A enzima indicada para esse processo, as lipases (glicerol éster hidrolases, E.C.3.1.1.3), compreendem um grupo de enzimas hidrolíticas que atuam na interface orgânica

– aquosa, catalisando a hidrólise de ligações éster-carboxílico de acilgliceróis para liberar ácidos orgânicos e glicerol, podendo a reação inversa (síntese) ocorrer em ambientes com baixa concentração de água (DE CASTRO et al., 2004).

2.6.1. Lipases

As lipases são comumente encontradas na natureza, podendo ser obtidas a partir de fontes animais, vegetais ou microbianas. As lipases provenientes de micro-organismos são as mais utilizadas industrialmente por apresentarem procedimentos mais simples de isolamento e por serem mais estáveis e com propriedades bem mais diversificadas que as de outras fontes. Estas enzimas não requerem cofatores, são regioespecíficas, atuam em larga faixa de pH e apresentam a capacidade única de atuar na interface óleo/água (LOTTI; ALBERGHINA, 2007)

Dependendo de sua origem, as lipases podem apresentar massa molecular variando de 19 a 75 kDa e atuar numa ampla faixa de pH (4-9) e de temperatura, a qual varia da temperatura ambiente até 70°C (DE CASTRO et al., 2004).

As lipases têm um importante papel na indústria química, devido a sua químio-, regio- e estereo-especificidade que não pode ser alcançada em muitos casos, por qualquer outro tipo de catalisador (MACARIO et al., 2009). Em termos de regioespecificidade, ou seja, a posição de quebra das ligações ésteres, as lipases têm sido divididas em três tipos (ANTCKAZ et al., 2009):

- *sn-1,3- específicas* (hidrólise das ligações ésteres nas posições R1 ou R3 do TAG);
- *sn-2-específica* (hidrólise da ligação éster na posição R2 do TAG);
- não específica (não distinguem a posição das ligações ésteres para realizar a clivagem).

O sítio ativo das lipases é coberto por uma superfície entrelaçada, denominada de tampa (ou borda). Quando há ligação do substrato na superfície da enzima, esta tampa move-se, alterando a forma fechada da enzima para a forma aberta, com o centro ativo agora acessível ao substrato e, ao mesmo tempo, expondo uma larga superfície hidrofóbica que facilita a ligação da lipase à interface. Recentemente, revelou-se que a presença de uma estrutura em forma de tampa não está necessariamente correlacionada com a ativação interfacial. Lipases de origem microbiana (*Pseudomonas aeruginosa*, *Burkholderia glumae* e

Candida antarctica B) e uma lipase pancreática não específica não mostraram ativação interfacial, embora apresentem uma “tampa” anfifílica cobrindo seus sítios ativos (DE CASTRO et al., 2004).

As lipases estão entre as enzimas mais atrativas e promissoras para aplicações nas indústrias de alimentos, farmacêuticas e oleoquímicas. No entanto, a aplicação industrial destas é limitada pelo alto custo e estabilidade nas condições reacionais. A fim de minimizar esses inconvenientes e aumentar a vida útil do biocatalisador, são empregadas algumas técnicas, como a modificação química da enzima, a imobilização enzimática e a engenharia protéica e genética (MACARIO et al., 2009).

2.6.2. Imobilização de lipases

A imobilização refere-se à localização ou confinamento da enzima. A seleção do método de imobilização deve ser baseada em determinados parâmetros como atividade global do derivado imobilizado, características de regeneração e inativação, custo do procedimento de imobilização, toxicidade dos reagentes de imobilização e propriedades finais desejadas para a enzima imobilizada (DE CASTRO et al., 2008; ZANIN; MORAES, 2004).

Em geral, a imobilização oferece uma série de vantagens e as razões para a escolha de um produto enzimático imobilizado variam de acordo com a aplicação, incluindo: (i) a utilização da atividade catalítica por um maior período de tempo; (ii) possibilidade de operação contínua do processo, com maior facilidade de controle; (iii) facilidade de separação do produto final; (iv) em alguns casos, ocorre modificação favorável das propriedades catalíticas da enzima como, por exemplo: maior estabilidade ao pH e à temperatura, entre outros; (v) facilidade de interrupção da reação, em um nível desejado, pela remoção da enzima, caso o processo seja batelada, ou ajuste do tempo de residência se é usado um reator contínuo (DE CASTRO et al., 2008; HANEFELD; GARDOSI; MAGNER, 2009; GUIBAN, 2006; ZANIN; MORAES, 2004).

Apesar da grande diversidade de métodos desenvolvidos e aplicados na imobilização de enzimas, não há um método aplicável para todas estas enzimas. Portanto, para cada aplicação de uma enzima imobilizada é necessário escolher o procedimento mais simples e mais barato e que resulte numa enzima imobilizada com boa retenção de atividade e alta estabilidade operacional (ZANIN; MORAES, 2004).

A partir das informações disponíveis sobre as características do suporte e o efeito dos métodos utilizados, é possível fazer-se generalizações que permitem uma primeira seleção do método de imobilização. Na Tabela 2.2 é apresentado um resumo das restrições de cada método

de imobilização que serve como orientação para a seleção do método (HANEFELD; GARDOSSI; MAGNER, 2009). Além dos métodos básicos de imobilização listados na Tabela 2.2, a literatura contém numerosas combinações e modificações de métodos. A meta principal na combinação de métodos é evitar todas as desvantagens do método individual, explorando-se as suas vantagens. Quase sempre o objetivo é a produção de enzimas imobilizadas com a maior atividade específica e estabilidade possível.

Tabela 2.2 Métodos de imobilização de enzimas

Métodos	Vantagens	Desvantagens
<p>Adsorção</p>	Baixo custo; Simples; Não ocorre modificação química da enzima; Possível regeneração do suporte.	Imobilização superficial; Dessorção da enzima.
<p>Ligação covalente</p>	Não é afetado pelo pH, força iônica do meio ou concentração do substrato	Não é possível regenerar o suporte; Custo elevado.
<p>Encapsulação</p>	Não ocorre modificação química da enzima.	Limitação de difusão; Não é efetiva para substratos de alta massa molar; Suscetível à inativação da enzima; Perda contínua de atividade devido ao tamanho dos poros.
<p>Ligação Cruzada</p>	Enzimas fortemente ligadas, portanto de difícil perda	Perda de atividade enzimática durante a preparação; Baixa resistência mecânica e Alto custo.

Fonte: De Castro et al. 2010.

Quando a imobilização da enzima envolve uma reação química (ligação cruzada e ligação covalente), as condições de imobilização devem ser suaves para evitar a inativação da enzima durante a reação química com o suporte. Porém, se a imobilização com ligação química for bem sucedida, obtém-se uma enzima imobilizada com alta estabilidade devido à forte ligação resultante. A ligação cruzada intermolecular, geralmente, não é adequada para aplicações industriais, devido à baixa estabilidade mecânica, enquanto a enzima ligada covalentemente em suportes orgânicos raramente pode ser regenerada e, portanto, é pouco atrativa para uso em grande escala (GUISAN, 2006).

Vários trabalhos são descritos na literatura que tratam das diferentes técnicas de imobilização de lipases, caracterização dos complexos ativados e aplicações em reações que se processam em meio aquoso ou não-aquoso (FREITAS et al., 2009; PAULA et al., 2008; MENDES et al., 2007; MOREIRA et al., 2007; SALIS; MONDUZZI; SOLINAS, 2007; SCHMID et al., 2002). Entretanto, as mais recentes tecnologias de imobilização de enzimas requerem materiais com combinação de propriedades que não são encontradas nos materiais convencionais. Materiais híbridos orgânico-inorgânico constituem uma alternativa para a produção de novos materiais multifuncionais, com uma larga faixa de aplicações. Independentemente da estratégia utilizada para preparar uma matriz híbrida, o processo sol-gel é, indiscutivelmente, o mais empregado (INGERSOLL; BRIGHT, 1997; JOSÉ, PRADO, 2005; REETZ, 2006; SMITHA et al., 2008; XIE; YU; SHI, 2009).

O processo sol-gel pode ser facilmente reconhecido, pois trata de qualquer rota de síntese de materiais no qual em um determinado momento ocorre à transição de um sistema de um líquido “sol” (essencialmente coloidal) para sistema gel (sólido) (JOSÉ; PRADO, 2005; REETZ, 2006).

A química do processo sol-gel é baseada em reações de “polimerização” inorgânica (reação 2.1). De acordo com Ingersoll e Bright (1997) o processo é simples e envolve uma reação em três etapas. Na primeira etapa, a hidrólise de um precursor alcóxido de um metal ou de um semi-metal leva a formação de um produto hidroxilado e o álcool correspondente:

Em seguida, ocorre uma condensação entre um grupamento não hidrolisado do alcóxido e uma hidroxila (reação 2.2) ou entre duas hidroxilas (reação 2.3) com formação de uma mistura coloidal chamada de “sol”:

Na terceira e última etapa, ocorre a policondensação entre os colóides seguidos de reticulação, formando uma rede tridimensional porosa e vítrea.

Os precursores mais comumente utilizados são os alcóxidos metálicos, entre os quais, o mais estudado é o tetraetilortossilicato (TEOS). A possibilidade de incorporação de um material orgânico em uma fase inorgânica é extremamente atraente para a preparação de suportes para a imobilização de enzimas de interesse industrial como lipases (JOSÉ, PRADO, 2005).

Diferentes compostos orgânicos têm sido empregados na síntese destas matrizes, porém os biopolímeros mostram-se promissores devido ao seu baixo custo, baixa toxicidade, biocompatibilidade, e propriedades multifuncionais. As matrizes híbridas contendo biopolímeros são atraentes materiais para dispositivos ópticos, filmes, lentes de contato, sensores, adsorventes e catalisadores (XIE; YU; SHI, 2009). A biocompatibilidade de precursores silanos como o TEOS, com diferentes biopolímeros, tais como álcool polivinílico (PAULA et al., 2008; SANTOS et al., 2008), quitosana (SIMÕES et al., 2011), celulose (XIE; YU; SHI, 2009) e carragenana (SHCHIPUNOV, 2003) é reportada na literatura. Entre as quais, a matriz híbrida constituída de polissiloxano-álcool polivinílico (SiO₂-PVA) tem sido testada com sucesso para imobilização de diferentes fontes de lipase, incluindo pâncreas de porco (PAULA et al; 2007), *Candida rugosa* (PAULA et al, 2008); *Burkholderia cepacia* (DA RÓS et al., 2010; FREITAS et al., 2009), *Rhizopus oryzae* (PAULA et al., 2009), *Pseudomonas fluorescens* (MOREIRA et al., 2007; SANTOS et al., 2008) e *Penicillium camemberti* (MENDES et al., 2011).

2.7. Propriedades do biodiesel

As propriedades dos ésteres graxos que constituem o biodiesel determinam as propriedades finais do combustível. Estas propriedades são determinadas pelas características estruturais das moléculas do ácido graxo e do álcool que geram o éster. Algumas das

características estruturais que influenciam as propriedades do biocombustível originado a partir de uma molécula de éster são: o comprimento da cadeia, o grau de insaturação e a presença de ramificações (KNOTHE, 2005).

A análise destas características são fatores determinantes para a obtenção de um biocombustível de alta qualidade, sendo que as análises químicas e físicas são conduzidas por metodologias variadas, como por exemplo: parâmetros de cor, massa específica à 20°C, teor de enxofre, resíduo de carbono, índice de cetano, índice de peróxido, entre outras.

O estabelecimento de padrões internacionais para este biocombustível tem sido estudado há algum tempo e tem por objetivo facilitar a comercialização. Alguns padrões foram desenvolvidos na Itália, Áustria e Alemanha. O padrão estabelecido pela Alemanha, DIN V51606 (Deutsches Institut für Normung, 2003), serviu como referência para outros padrões e fixa o índice de iodo em no máximo 115, parâmetro este, discutível por restringir os biocombustíveis oriundos da soja. Nos EUA, a elaboração de um padrão para o biodiesel segue as normas ASTM (American Society for Testing and Materials), para o diesel convencional e a inclusão do índice de iodo tem encontrado obstáculos. Os EUA apresentam uma significativa produção de soja e o índice de iodo para o óleo extraído desta oleaginosa, bem como os ésteres derivados, fica em torno de 117 – 140 ou 120 – 143 (ALBUQUERQUE et al., 2009).

No Brasil, por meio da Portaria 255 de 15/09/03, a ANP estabeleceu as especificações iniciais para o biodiesel puro a ser adicionado no óleo diesel automotivo para testes em frotas cativas ou para uso em processo industrial específico nos termos da Portaria 240 de 25/08/03. Posteriormente, a especificação definitiva para o biodiesel foi publicada na Portaria 42 (KNOTHE et al., 2006).

Em 2010 foi promulgada a resolução ANP nº 4, de 2 de fevereiro de 2010, que alterou o parágrafo único do art. 1º, o item 2.1 Métodos ABNT e a tabela do Regulamento Técnico ANP nº 1/2008, todos dispositivos da Resolução ANP nº 7/08, que dispõe sobre a especificação do biodiesel (ANP, 2011). A Tabela 2.4 apresenta o Regulamento Técnico ANP nº 1/2008 atualizada de acordo com a nova especificação do biodiesel.

A especificação brasileira é similar à européia e americana, com alguma flexibilização para atender às características de matérias-primas nacionais. Alguns itens possuem a informação “anotar”, significando que a ANP não estabeleceu um valor máximo ou mínimo.

Tabela 2.3. Especificações do biodiesel segundo Resolução ANP N° 4

Característica	Unidade	Limite	Método		
			ABNT NBR	ASTM D	EN/ISO
Aspecto	-	LII	-	-	-
Massa específica a 20° C	kg/m ³	850-900	7148 14065	1298 4052	EN ISO 3675 EN ISO 12185
Viscosidade Cinemática a 40°C	mm ² /s	3,0-6,0	10441	445	EN ISO 3104
Teor de Água, máx.	mg/kg	500	-	6304	EN ISO 12937
Contaminação Total, máx.	mg/kg	24	-	-	EN ISO 12662
Ponto de fulgor, mín.	°C	100,0	14598	93	EN ISO 3679
Teor de éster, mín	% massa	96,5	15342	-	EN 14103
Resíduo de carbono	% massa	0,050	-	4530	-
Cinzas sulfatadas, máx.	% massa	0,020	6294	874	EN ISO 3987
Enxofre total, máx.	mg/kg	50		5453	EN ISO 20846 EN ISO 20884
Sódio + Potássio, máx.	mg/kg	5	15554 15555 15553 15556	-	EN 14108 EN 14109 EN 14538
Cálcio + Magnésio, máx.	mg/kg	5	15553 15556	-	EN 14538
Fósforo, máx.	mg/kg	10	15553	4951	EN 14107
Corrosividade ao cobre, 3h a 50 °C, máx.	-	1	14359	130	EN ISO 2160
Número de Cetano	-	Anotar	-	613 6890	EN ISO 5165
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx.	°C	19 (9)	14747	6371	EN 116
Índice de acidez, máx.	mg KOH/g	0,50	14448	664	EN 14104
Glicerol livre, máx.	% massa	0,02	15341	6584	EN 14105
Glicerol total, máx.	% massa	0,25	15344	6584	EN 14106 EN 14105
Mono, di, triacilglicerol	% massa	Anotar	15342 15344	6584	EN 14105
Metanol ou Etanol, máx.	% massa	0,20	15343	-	EN 14110
Índice de Iodo	g/100g	Anotar	-	-	EN 14111
Estabilidade à oxidação a 110°C, mín.	h	6	-	-	EN 14112

Fonte: ANP, 2011

Norma publicada em 2.2.2010

Nas análises, esses campos devem ser anotados para referência. Existem vários motivos para a ANP se posicionar dessa maneira, em se tratando de viscosidade (a mistura B20 deve atender a viscosidade especificada para diesel) e do índice de iodo (indicador de ligações duplas e, portanto do nível de insaturação do biodiesel). Isto visa não criar obstáculos à utilização de algumas matérias-primas, como a mamona (alta viscosidade) ou a soja e o girassol (alto teor de ácido linoleico, poliinsaturado e, portanto com alto índice de iodo).

O número de cetano é um indicativo adimensional da qualidade de ignição de um combustível diesel. Essa propriedade é similar a octanagem, termo mais conhecido e usado para a gasolina e álcool. Um combustível com alta octanagem tende a ter baixo número de cetano, em outras palavras, a octanagem por definição indica a dificuldade de explosão, enquanto a cetanagem é indicativo de facilidade de explosão.

O combustível de referência de alta qualidade para determinar o número de cetano é o hexadecano ($C_{16}H_{34}$), um hidrocarboneto longo de cadeia linear. O número de cetano de um combustível diesel é determinado pelo tempo de retardamento da ignição, isto é, pelo tempo que passa entre a injeção do combustível nos cilindros e a ocorrência da ignição. Valores fora de uma faixa adequada para combustível diesel ocasionam problemas no bom funcionamento do motor.

Combustíveis com alto número de cetano, a combustão pode ocorrer antes do combustível e do ar estarem apropriadamente misturados, resultando na emissão de fumaça e uma combustão incompleta. Valores de número de cetano muito baixo podem ocasionar trepidações no motor, falhas no funcionamento, aumento excessivo na temperatura do ar, aquecimento lento do motor na partida fria (1ª partida do dia). Portanto, existe uma faixa para o número de cetano que os fabricantes de motores diesel recomendam que é entre 40 e 50.

A escala de cetano esclarece o porquê dos triacilgliceróis encontrados nos óleos e gorduras serem adequados para uma alternativa de combustível diesel. As cadeias longas, lineares e não ramificada dos ácidos graxos, similares às existentes em *n*-alcanos do combustível diesel tradicional de boa qualidade, remetem a um alto número de cetano.

A viscosidade pode ser definida como uma resistência à vazão, associada à fricção ou atrito interno de uma parte do fluido que escoa sobre a outra afetando, com isso, o funcionamento do motor. Quanto maior a viscosidade, maior a tendência de ocasionar problemas no processo de atomização e conseqüentemente formação de depósitos dentro do motor, e em casos mais severos o entupimento de bicos injetores e graves danos no sistema de injeção. Apesar de ser favorável do ponto de vista energético, o uso de óleos *in natura* como

alternativa para combustíveis foi relativamente abandonado principalmente devido ao problema da alta viscosidade dos óleos (SCHWAB; BAGBY; FREEDMAN, 1987). Estudos efetuados em diversos óleos vegetais mostraram que a sua combustão direta conduz à carbonização na cabeça do injetor, resistência à injeção nos segmentos dos êmbolos, diluição do óleo do cárter, contaminação do óleo lubrificante, entre outros problemas. As causas desses problemas foram atribuídas à polimerização dos triacilgliceróis por meio de suas duplas ligações que conduzem à formação de depósitos, assim como à baixa volatilidade e à elevada viscosidade dos óleos vegetais que geram problemas na atomização do combustível.

O processo de transesterificação deve reduzir a viscosidade inicial do óleo ou gordura para valores similares do diesel (KNOTHE et al., 2006; RAMOS et al., 2003).

Estudos feitos nessa área investigaram a relação que as matérias-primas e os álcoois reagentes têm sobre as diversas propriedades do biodiesel. Geralmente, número de cetano, calor de combustão, ponto de fusão e viscosidade aumentam claramente com o aumento da cadeia dos ácidos graxos e decrescem quando aumentam a insaturação (KNOTHE, 2005).

2.8. Métodos analíticos para quantificação da qualidade do biodiesel

Para a obtenção de um biocombustível de alta qualidade, algumas características técnicas são imprescindíveis tais como: a reação de transesterificação deve ser completa, refletindo a ausência total de ácidos graxos remanescentes, e o biodiesel produzido deve ser de alta pureza, não contendo traços de glicerina residual ou álcool excedente de reação (KNOTHE et al., 2006).

A estabilidade à oxidação do biodiesel é um outro parâmetro importante para determinar por quanto tempo as características do produto final serão preservadas, sob condições de armazenagem, calor, umidade, presença de traços de metais e a natureza do tanque de armazenamento. As razões para auto-oxidação do biodiesel estão relacionadas à presença de ligações duplas nas cadeias dos ésteres. Essas reações de oxidação ocorrem em diferentes velocidades, dependendo do número e da posição das duplas ligações (FREEDMAN; BAGBY, 1989). Estudos comprovaram que altas temperaturas, presença de metais, luz e ar facilitam o processo de oxidação, sendo a estrutura do ácido graxo o fator mais influente sobre a propriedade oxidativa do biodiesel.

Para melhorar a estabilidade oxidativa do biodiesel, TANG et al. (2008) investigaram a influência de antioxidantes como o alfa-tocoferol, o butirato de hidroxianisole (BHA), o butirato de hidroxitolueno (BHT) e verificaram que a ação do antioxidante aumenta

juntamente com a sua concentração e que o local reservado para armazenagem do biodiesel é de fundamental importância na manutenção das suas propriedades combustíveis por um maior período de tempo.

Para a análise dessa propriedade existem vários métodos que remetem à qualidade do material. O índice de acidez apresenta uma boa alternativa para o acompanhamento da qualidade do combustível durante a armazenagem. Este índice revela o grau de oxidação do material e é expresso em miligramas de hidróxido de potássio para neutralizar os ácidos graxos livres presentes em um grama de amostra. O índice de peróxido e o índice de iodo também estão relacionados com a estabilidade oxidativa do biodiesel, porém, o índice de peróxido é o método menos aconselhável para acompanhar a estabilidade à oxidação por apresentar um comportamento inicial crescente e depois decrescente devido à formação de produtos secundários de oxidação. O índice de iodo é uma medida indicativa do teor de insaturação do material graxo.

Outra técnica que apresenta grande potencial para a determinação da estabilidade térmica e oxidativa do biodiesel é a Análise Térmica, termo que abrange um grupo de técnicas nas quais uma propriedade física ou química de uma substância, ou de seus produtos de reação, é monitorada em função do tempo ou da temperatura, enquanto a temperatura da amostra, sob uma atmosfera específica, é submetida a uma programação controlada (MONTEIRO et al, 2008).

As técnicas de análise térmica mais empregadas compreendem a análise termogravimétrica (TGA), análise térmica diferencial (DTA) e calorimetria exploratória diferencial (DSC). TGA é uma técnica na qual a massa de uma substância é medida em função da temperatura, enquanto a substância é submetida a uma programação controlada de temperatura. DTA é uma outra técnica que consiste em medir a diferença de temperatura (ΔT), entre a substância e o material de referência, enquanto ambos estão sujeitos a um programa controlado de temperatura. A análise de DSC é uma técnica que relaciona a diferença entre a energia fornecida à substância e a de um material de referência, em função da temperatura, enquanto ambos são submetidos a uma programação controlada de temperatura (DANTAS et al., 2007; DUNN, 2006).

Os métodos termoanalíticos são vantajosos, em relação aos métodos convencionais, pois apresentam uma maior precisão e sensibilidade, empregam uma menor quantidade de amostra e apresentam uma maior variedade de resultados em um único gráfico (LIMA et al., 2007).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Catalisadores

Os experimentos foram efetuados empregando catalisadores heterogêneos químico (óxido de nióbio impregnado com solução de NaOH) e bioquímico (preparação comercial de lipase microbiana de *Burkholderia cepacia* (Lipase PS) manufaturada pela Amano Pharmaceuticals (Nagoya-Japão) e posteriormente imobilizada em suporte híbrido de sílica-álcool polivinílico.

3.2. Matérias-primas

Foram utilizadas diferentes matérias-primas lipídicas obtidas de diferentes fornecedores, conforme descrito na Tabela 3.1. Como agente acilante utilizou-se etanol anidro (99%, Cromoline).

Tabela 3.1. Fornecedores das matérias-primas lipídicas

Matéria-prima lipídica	Fornecedor
Óleo de Andiroba (Amostra 1)	Formil Química Division Florabrazil
Óleo de Andiroba (Amostra 2)	Cognis (Jacareí –São Paulo)
Óleo de Babaçu	Cognis (Jacareí –São Paulo)
Óleo de Crambe	Rural Biodiesel S/A (Minas Gerais)
Óleo de Macaúba	*ACPPRRDA (Montes Claros-MG)
Óleo de Palma	Agropalma (Pará)
Óleo de Pinhão Manso	Instituto Agrônômico do Paraná (IAPAR)
Óleo de Soja	Comercial Soya
Sebo Bovino	Fertibom (Catanduva-SP)

* Associação dos Pequenos Produtores Rurais de Riacho D'Antas e Adjacências- Fazenda Riacho D'Antas

3.3. Outros reagentes

Outros reagentes utilizados foram: solventes (acetona - Cromoline, etanol 95% - Reagen, hexano-Cromoline), hidróxido de potássio (Merck), indicador ácido-base (fenolftaleína - Coleman), álcool polivinílico (MM 88000, Acros Organics), HCl (mínimo

36%, Isofar), epicloridrina (Sigma), polietilenoglicol (MM 1500, Synth), goma arábica em pó pura (Synth) e óleo de oliva comercial baixo teor de acidez (Carbonell). Padrões cromatográficos (ésteres etílicos) obtidos da Sigma-Aldrich.

3.4. Equipamentos

Os principais equipamentos utilizados no desenvolvimento deste trabalho estão apresentados na Tabela 3.2.

Tabela 3.2. Principais equipamentos utilizados durante a realização do trabalho.

Tipo de análise e/ou Ensaio	Equipamento	Modelo/ fabricante
Medidas de pH	Potenciômetro	Modelo TEC2, Tecnal (Tecnal)
Atividade hidrolítica	Bureta Digital	Modelo Bürette, Hirschmann Techcolor (Hirschmann Techcolor)
Teor de umidade	Balança analítica	ID 50, Marte (Marte Balanças e Aparelhos de Precisão Ltda)
Dosagem de ésteres etílicos (biodiesel)	Cromatógrafo a gás	Modelo GC-3800, Varian (Varian Inc. Corporate Headquarters)
Agitação	Agitador mecânico	Modelo RW20-Digital, IKA, (IKA Laboratory Equipment, Marconi)
Densidade	Densímetro	Modelo DMA 35N EX (Anton Paar)
Viscosidade	Viscosímetro	Modelo LVDVIIICP-CP 520, Brookfield
Análise texturais	BET	Modelo BELSORP-mini II
Espectroscopia	RMN	Modelo Mercury 300MHz, Varian
Termogravimetria	TGA	Modelo Shimadzu TGA 50

3.5. Metodologia experimental

3.5.1. Preparo do catalisador químico Nióbio/Sódio

O óxido de nióbio penta-hidratado foi calcinado em mufla sem circulação de ar numa temperatura de 450°C durante 5 h, sendo que a rampa de aquecimento foi feita numa taxa de 5°C/ min. O composto foi resfriado em dessecador contendo sílica gel como agente desumidificante. Em seguida, o óxido previamente calcinado foi adicionado cuidadosamente a um balão de fundo redondo contendo solução de hidróxido de sódio saturada, na razão mássica Nb/Na igual a 1. A reação foi realizada em rota-evaporador sob vácuo durante 1h a 90°C e, posteriormente, deixada na estufa a 110°C por 24 h. O composto seco foi triturado e classificado, utilizando-se peneiras de 100 e 80 mesh, sendo recolhida a porção intermediária, a qual fornece partículas com tamanho médio de 0,161 mm. Antes de sua utilização o catalisador Nb/Na foi ativado em mufla a 200°C por 24 h.

A massa de NaOH necessária para o preparo da solução foi calculada de acordo com a equação 3.1:

$$m_{NaOH} = \left(\frac{MM_{Nb} \cdot MM_{NaOH}}{MM_{Na} \cdot MM_{Nb_2O_5}} \right) \cdot m_{Nb_2O_5} \quad \text{Equação 3.1}$$

Em que: MM representa a massa molar das substâncias indicadas nos índices e $m_{Nb_2O_5}$ a massa de pentóxido de nióbio pesada.

3.5.2. Preparo do catalisador bioquímico

O composto híbrido constituído de polissiloxano e polivinilálcool foi sintetizado, pela mistura de 5mL tetraetilortosilicato (TEOS), 5 mL etanol 95% e 6 mL de solução de álcool polivinílico (PVA) 2% (m/v). Essa mistura foi aquecida a 60°C, sob agitação, com adição 100µL de HCl concentrado (PAULA et al., 2008). Após um período de incubação de 40 min, a preparação foi mantida a 25°C por 48 h até a completa solidificação (formação da rede interpenetrada de polissiloxano e álcool polivinílico–SiO₂-PVA). O composto foi triturado e classificado, utilizando-se peneiras de análises granulométricas (Bronzinox) com 60 e 80 mesh, sendo recolhida a porção intermediária que ficou retida na peneira com malha de 80 mesh.

Em seguida, o suporte foi embebido em agente de ativação, uma solução de epicloridrina 2,5 % (v/v) em tampão fosfato de sódio (0,1 M e pH 7,5), na proporção 1 g de suporte para 10 mL de solução. Após a homogeneização, a mistura foi mantida sob agitação por 1 h à temperatura ambiente, em seguida submetida à filtração a vácuo em um funil de Buchner revestido com papel de filtro (diâmetro 28 µm) para retirar o excesso de umidade. Durante a filtração o suporte foi lavado exaustivamente com água destilada e solução tampão de fosfato, e em seguida levado à estufa (60 °C) por 24 h.

O suporte ativado (SiO₂-PVA) foi embebido em hexano numa relação sólido: líquido de 1:10 e mantido sob agitação branda por 2 h. Após este período, para cada grama de suporte ativado (matéria seca), foram adicionados 250 mg de lipase PS na sua forma livre, empregando como agente estabilizante da enzima 100 µL de solução aquosa contendo 5 mg/mL de polietilenoglicol (MM 1500).

A suspensão contendo enzima e suporte foi mantida sob agitação a 30°C por 2h, seguido de contato estático por um período adicional de 18 h a 4°C. A recuperação dos derivados imobilizados foi efetuada por filtração a vácuo, com lavagens sucessivas com hexano até a redução da umidade dos derivados imobilizados em valores não superiores a 15%.

3.5. 3. Síntese de biodiesel por catálise química

As reações foram conduzidas em reator esférico (500 mL) dotado de agitação mecânica. O catalisador Nb₂O₅/Na foi previamente ativado em mufla a 200°C por 24 h. A quantidade de catalisador utilizado em cada experimento foi de 10% em massa em relação à massa de material graxo utilizado em cada experimento. Os ensaios foram efetuados em condições fixas de temperatura a 78,5°C e razão mássica de 40 g de material graxo para 150 g de etanol. As razões molares do etanol em relação a matéria-prima lipídica foram distintas em função da massa molar de cada matéria-prima, variando entre 59 a 75, conforme apresentado na Tabela 3.3. A montagem experimental utilizada está ilustrada na Figura 3.1.

A pressão dentro do vaso reacional correspondeu à pressão de vapor do componente mais volátil presente no meio, o etanol. Em todos os experimentos, a rotação do motor foi fixada em 600 rpm. Os reagentes e o catalisador foram transferidos para o reator aquecido na temperatura desejada (78,5°C) e o sistema mantido sob aquecimento e agitação por um período máximo de 5 h (CARVALHO et al., 2006).

Tabela 3.3. Cálculo da razão molar utilizada para cada matéria-prima testada, tomando como parâmetro massa molar e razão mássica*

Matéria-prima lipídica	Massa Molar (g/ mol)	Razão Molar Etanol: óleo
Andiroba	830	69
Babaçu	709	59
Crambe	906	75
Macaúba	716	58
Palma	864	72
Pinhão Manso	860	70
Soja	873	72
Sebo	800	66

*40g de material graxo para 150g de etanol

Figura 3.1. Ilustração do aparato experimental utilizado nas reações de transesterificação empregando catalisador heterogêneo químico

3.5.4. Síntese de biodiesel por catálise bioquímica

As reações foram efetuadas em reatores de vidro cilíndrico (6 cm de altura e 4 cm de diâmetro interno) encamisados com capacidade para 50 mL, acoplados com condensador de refluxo, sob agitação magnética 150 rpm (Figura 3.2). As reações foram realizadas numa temperatura fixa de 45°C, utilizando 20 gramas de meio reacional, com razão molar matéria-

prima lipídica/etanol de 1:7 ou 1:9, em meio isento de solvente e lipase PS imobilizada, numa proporção de 500 unidades de atividade hidrolítica por grama de matéria-prima lipídica (500 U/g). O progresso da síntese foi acompanhado pela retirada de alíquotas, ao longo da reação e as concentrações de ésteres de etila foram quantificadas por cromatografia em fase gasosa, conforme descrito na seção 3.6.10.2. O rendimento de transesterificação foi calculado de acordo com metodologia descrita por Urioste et al., 2008.

Figura 3.2. Ilustração do aparato experimental utilizado nas reações de transesterificação empregando catalisador heterogêneo bioquímico

3.5.5. Separação do catalisador e purificação do biodiesel

3.5.5.1. Biodiesel obtido por catálise química

Ao término das reações, o meio reacional foi submetido a um resfriamento natural de aproximadamente uma hora. A separação do catalisador do meio foi efetuada por filtração a vácuo, seguida de lavagem com solvente (etanol, hexano ou tert-butanol). O catalisador foi levado à secagem em estufa a 100°C por 24 h e a concentração residual de sódio quantificado, conforme descrito na seção 3.6.6.

O volume do filtrado recolhido foi medido e em seguida adicionado o mesmo volume de água destilada. A mistura foi transferida para um funil de decantação, efetuando-se uma agitação e deixando a mistura em repouso por 30 min para a separação das fases. A fase inferior composta por glicerol e água de lavagem foi descartada e a fase superior composta pelos ésteres de etila (biodiesel) foi submetida à centrifugação (1570 g por 15 min) e em

seguida a evaporação em rota-evaporador para a retirada de etanol e água remanescentes. Posteriormente, foram adicionadas pequenas quantidades de sulfato de sódio anidro para finalizar a etapa de secagem. A amostra de biodiesel purificada foi submetida à análise dos parâmetros de interesse do projeto.

3.5.5.2. Biodiesel obtido por catálise bioquímica

A separação do biocatalisador foi efetuada por filtração, seguido de lavagem com acetona e hexano. A atividade hidrolítica do catalisador bioquímico foi quantificada, conforme descrito em 3.6.4.2.

O volume do filtrado recolhido foi medido e em seguida adicionado o mesmo volume de água destilada. A mistura foi transferida para um funil de decantação, efetuando-se uma agitação e deixando a mistura em repouso por 30 min para a separação das fases. A fase inferior composta por glicerol e água de lavagem foi descartada e a fase superior composta pelos ésteres de etila (biodiesel) foi submetida à centrifugação (1570 g por 15 min) e em seguida a evaporação em rota-evaporador para a retirada de etanol e água remanescentes. Posteriormente, foram adicionadas pequenas quantidades de sulfato de sódio anidro para finalizar a etapa de secagem. A amostra de biodiesel purificada foi submetida à análise dos parâmetros de interesse do projeto.

3.5.6. Reutilização do catalisador em bateladas consecutivas

3.5.6.1. Reutilização do catalisador químico

O catalisador químico recuperado como descrito anteriormente (seção 3.5.5.1) e lavado com tert-butanol foi ativado em mufla a 200°C por 24 h e reutilizado em uma nova batelada nas mesmas condições operacionais (seção 3.5.3) utilizando óleo de babaçu como matéria-prima lipídica. Ao final da batelada (5 h) o catalisador foi recuperado e a concentração residual de sódio quantificado, conforme descrito na seção 3.6.6. No produto purificado foram determinados os parâmetros de interesse, incluindo concentração em ésteres de etila, viscosidade e densidade.

3.5.6.2. Reutilização do catalisador bioquímico

O catalisador bioquímico recuperado como descrito anteriormente (seção 3.5.5.2) foi reutilizado na transesterificação do óleo de babaçu em regime de bateladas consecutivas, segundo metodologia descrita por Moreira et al, 2007.

As reações de transesterificação foram realizadas utilizando-se 20 gramas de meio reacional (razão molar óleo de babaçu/etanol de 1:7, em meio isento de solvente) e lipase PS imobilizada, numa proporção de 500 unidades de atividade/grama de óleo de babaçu, em bateladas consecutivas (24 h/ 45°C), monitoradas no tempo inicial e final. As reações foram realizadas em reator cilíndrico de 50 mL e a lipase imobilizada foi acondicionada em uma cesta construída em tela de aço inox, malha 100 (0,147 mm), com altura de 65 mm e diâmetro de 12 mm, que era colocada na parte superior do reator e retirada do reator ao final da reação. Entre as bateladas, o catalisador bioquímico foi lavado com uma mistura de hexano/acetona para a remoção dos reagentes e/ou produtos eventualmente retidos no suporte. Após duas horas, tempo necessário para total evaporação do solvente, o catalisador bioquímico foi reutilizado em uma outra reação com um novo substrato na mesma concentração do utilizado na reação anterior. Ao final de cada ciclo, foi analisado o teor dos ésteres formados por cromatografia de fase gasosa e viscosidade do produto purificado. O tempo de meia-vida ($t_{1/2}$) do catalisador bioquímico foi calculado pela equação 3.2.

$$t_{1/2} = \frac{0,693}{k_d} \quad \text{Equação 3.2}$$

Em que k_d = constante de desativação.

3.6. Métodos de análise

3.6.1. Caracterização das propriedades das matérias-primas lipídicas

As matérias-primas lipídicas foram caracterizadas quanto aos índices de acidez, iodo, saponificação e peróxido, adotando normas estabelecidas pela AOCS (2004).

O índice de acidez foi determinado de acordo com a Norma Cd 3d-63 e o resultado calculado pela relação entre a massa de hidróxido de potássio consumida (mg) por grama de amostra analisada. Para determinação do índice de iodo, foi utilizado o Método Cd 1b-87, expressando o resultado em quantidade de iodo reagido em 100 g de gordura ou óleo. O índice de saponificação foi determinado de acordo com método Ti Ia-64, sendo o resultado calculado pela quantidade de álcali em miligramas necessária para saponificar um grama de amostra. Na determinação do índice de peróxido foi utilizado o método oficial Cd 8b-90, tendo como resultado a quantidade, em miliequivalentes de peróxido por 1000 g de amostra.

3.6.2. Determinação do perfil em ácidos graxos das matérias-primas lipídicas

A composição em ácidos graxos foi determinada por cromatografia em fase gasosa segundo norma descrita pelo AOCS (2004), empregando cromatógrafo a gás (CGC Agilent 68650 Series GG System), equipado com coluna capilar DB-23 Agilent (50% cyanopropil-methylpolysiloxane, dimensões 60 m, diâmetro interno: 0,25 mm, 0,25 μm filme) operando nas seguintes condições: fluxo coluna = 1,00 mL.min⁻¹, velocidade linear = 24 cm.seg⁻¹, temperatura do detector = 280°C; temperatura do injetor = 250°C; temperatura do forno = 110°C, mantendo-se constante por 5 min e em seguida sendo elevada a 215°C numa taxa de 5°C. min⁻¹, mantendo-se constante por 24 min; como gás de arraste foi utilizado hélio.

3.6.3. Análises texturais dos catalisadores heterogêneos

As medidas de áreas superficiais, volume de poros e distribuição de volume de poros das amostras dos catalisadores foram realizadas em um equipamento da marca BEL, modelo BELSORP-mini II, empregando-se a técnica de adsorção-dessorção física de nitrogênio a -196°C. As amostras foram previamente tratadas *in situ* sob aquecimento à temperatura de 100°C por 3 h para retirar água e os gases adsorvidos na superfície e nos poros do sólido.

A área superficial específica dos catalisadores foi calculada pelo método BET (Brunauer, Emmett e Teller, 1938) de multicamadas do gás nitrogênio adsorvido fisicamente a -196°C na amostra. Para o cálculo do volume de poros, aplicou-se o método de BJH (Barrett, Joyner e Halenda, 1951) que utiliza a equação de Kelvin e assume o esvaziamento progressivo dos poros com o decréscimo da pressão.

3.6.4. Atividade dos catalisadores

3.6.4.1. Atividade do catalisador químico (Na)

A determinação da concentração de sódio nas amostras do catalisador químico (Nb/Na) foi realizada em um espectrômetro de absorção atômica (marca Perkin Elmer, modelo Aanalyst 800), que possui um sistema integrado incorporando os componentes para operação de chama e forno de grafite em um único instrumento, permitindo a troca automática da técnica de atomização escolhida. O equipamento apresenta um sistema ótico de duplo feixe (mono feixe para operação com forno de grafite), com componentes óticos revestidos com material anticorrosivo e tampa protetora e um monocromador motorizado tipo Littrow para seleção automática do comprimento de onda, ajuste e alinhamento ótico. A faixa de trabalho

compreende de 185 a 870 nm, com grade de difração de 1800 linhas/mm e detector de estado sólido. Correção de background, para chama, por lâmpada de deutério.

As amostras (0,1 g) foram inicialmente submetidas a digestão em bquer de polipropileno sob aquecimento em banho de areia sobre placa de aquecimento, pela adição de 1 mL de ácido clorídrico (HCl a 36 % m/m, Synth), 1 mL de ácido fluorídrico (HF a 40 % m/m, Vetec) e 5 mL de água deionizada (resistividade de $18,2 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$, produzida por um deionizador de bancada modelo *Simplicity* da *Millipore*TM). Após digestão total, a amostra foi transferida para balão de polipropileno volumétrico de 100 mL, completando-se o volume com água deionizada. A concentração de sódio (Eq. 3.3) foi analisada por espectrometria de absorção atômica em chama, utilizando os seguintes parâmetros analíticos: $\lambda = 589 \text{ nm}$, fenda = 0,2 nm, fluxo dos gases ar/acetileno 17,0/2,0 L min⁻¹, segundo interpolação a partir de uma curva analítica (0 a 0,5 mg L⁻¹) com correlação maior do 0,995.

$$\% \text{ Na} = \frac{(C_{\text{Na}} \times V \times f_d) \times 100}{m \times 1000} \quad \text{Equação 3.3}$$

Em que: C_{Na} = Concentração de sódio, V = volume da solução, f_d = fator de diluição, m = massa da amostra

3.6.4.2 Atividade hidrolítica do catalisador bioquímico

A atividade enzimática do catalisador bioquímico foi determinada pelo método de hidrólise do azeite de oliva, conforme metodologia modificada por Soares et al. (1999). Os ácidos graxos liberados foram titulados com solução de KOH (0,02 mol. L⁻¹) utilizando fenolftaleína como indicador. Os cálculos foram realizados pela equação 3.4 e uma unidade de atividade foi definida como a quantidade de enzima que libera 1 μmol de ácido graxo por minuto de reação, nas condições do ensaio. As atividades foram expressas em μmol/g.min (U).

$$\text{Atividade } (\mu\text{mol} / \text{g} \cdot \text{min}) = \frac{(V_A - V_B) \cdot M \cdot 1000}{t \cdot m} \quad \text{Equação 3.4}$$

Em que: V_A = volume de KOH gasto na titulação da amostra (mL), V_B = volume do KOH gasto na titulação do branco (mL), M = molaridade da solução de KOH (mol. L⁻¹), t = tempo de reação em min, m = massa em gramas.

3.6.5. Dosagem da umidade

A determinação do teor de umidade dos catalisadores foi feita quantificando-se a perda de massa do material após secagem de uma quantidade conhecida (cerca de 0,1 g) em balança analítica acoplada com infravermelho durante 15 min a 100°C.

3.6.6. Quantificação de sódio no produto obtido pela via química

As amostras de biodiesel purificado foram previamente calcinadas em mufla a 800°C durante 2 h. Em seguida, adotou-se o mesmo procedimento descrito em 3.6.4.1 para tratamento das amostras. A concentração de sódio foi analisada por espectrometria de absorção atômica em chama, utilizando os seguintes parâmetros analíticos: $\lambda = 589$ nm, fenda = 0,2 nm, fluxo dos gases ar/acetileno 17,0/2,0 L min⁻¹, segundo interpolação a partir de uma curva analítica (0 a 0,5 mg L⁻¹) com correlação maior do 0,995.

3.6.7. Densidade

Os valores de densidade foram determinados utilizando um densímetro digital Modelo DMA 35n EX (Anton Paar). As medidas foram feitas a 15°C, empregando-se 2,0 mL da amostra.

3.6.8. Viscosidade

Os valores da viscosidade absoluta em função da taxa de deformação foram medidos em viscosímetro Brookfield Modelo LVDVII (Brookfield Viscometers Ltd, Inglaterra) empregando o cone CP 42. As medidas foram feitas em duplicata a 50°C para o sebo bovino e a 40°C para óleos vegetais e ésteres etílicos, empregando 1 mL de amostra.

3.6.9. Análise Termogravimétrica (TGA)

Um analisador termogravimétrico Shimadzu TGA 50 foi utilizado para efetuar as análises de termogravimetria das amostras adotando as seguintes condições de análise: fluxo de 50 mL. min⁻¹ de nitrogênio, taxa de aquecimento de 10°C. min⁻¹ na faixa de aquecimento de 25 a 1000°C.

3.6.10. Determinação dos ésteres etílicos

3.6.10.1. Ésteres obtidos por via química

As amostras purificadas de biodiesel obtido por via química, conforme descrito em 3.5.4.1 foram analisadas quanto ao teor de ésteres de etila em cromatógrafo à gás (Modelo Varian CG 3800, Inc. Corporate Headquarters, Palo Alto, CA, USA), equipado com detector de chama ionizante e coluna capilar de sílica fundida do tipo BPX70-70% de Cianopropil com 30 m x 0,25 mm x 0,25 µm. Nitrogênio foi usado como gás de arraste com fluxo de 37,2mL/min. A coluna foi submetida a uma rampa de temperatura de 110°C (3 min), 110°C à 160°C (8°C/ min) e 160°C à 230°C (3,5°C/ min). A coleta de dados foi realizada utilizando o software Varian Star Data System version 6. O volume de injeção da amostra foi de 1 µL em *n*-heptano e padrão interno (C:23). A quantificação foi realizada pela calibração interna, conforme estabelecido por Visentainer e Franco (2006).

Tabela 3.4. Condições de operação para a determinação dos ésteres etílicos purificados

Programa de Temperatura	110°C/ 3 min, 160°C e 230°C	
Taxa de aquecimento	8 °C/ min, 3,5°C/ min	
Gás de arraste	Nitrogênio	
Preparo da amostra	0,02 g de amostra em balão volumétrico (100 mL)	
	aferido com <i>n</i> -heptano	
Amostra para injeção	1 mL: 0,2 mL	

Tempos de retenção dos Monoésteres de etila	Minutos	
	C8 EtOH	5,38
	C10 EtOH	7,42
	C12 EtOH	9,73
	C14 EtOH	12,23
	C16 EtOH	15,02
	C18 EtOH	18,04
	C18:1 EtOH	18,59
	C18:2 EtOH	19,56
	C20 EtOH	21,16
	C21 EtOH	22,72
	C22 EtOH	24,26
	C23 EtOH	25,87

3.6.10.2. Ésteres obtidos por via enzimática

Os ésteres de etila formados por via bioquímica foram quantificados nas amostras antes da purificação, empregando cromatógrafo à gás (Modelo Varian CG 3800, Inc. Corporate Headquarters, Palo Alto, CA, USA), equipado com detector de chama ionizante e coluna empacotada de aço inoxidável do tipo 5% DEGS CHR-WHP 80/100 mesh 6ft 2.0mm ID e 1/8"OD (Restek, Frankel Commerce of Analytic Instruments Ltda, SP, Brasil). Nitrogênio foi usado como gás de arraste com fluxo de 25 mL/min. A coluna foi submetida a uma rampa de temperatura de 90°C (3 min), 120°C (10 min) e 170°C (15 min), numa taxa de aquecimento de 25°C/min. A coleta de dados foi realizada utilizando o software Galaxie Chromatography Data System version 1.9. O volume de injeção da amostra foi de 1 µL em hexano e padrão interno (hexanol) e a quantificação foi realizada pela calibração interna apresentada na Tabela 3.5, conforme estabelecido por URIOSTE et al. (2008).

Tabela 3.5. Condições de operação para a determinação dos ésteres etílicos

Padrão Interno (PI):	Hexanol	
Programa de Temperatura	90°C/ 3 min, 120 °C/ 10 min e 170 °C/ 15 min	
Taxa de aquecimento	25°C/ min	
Gás de arraste	Nitrogênio	
Atenuação do cromatógrafo	A, B, C = 16	
Preparo da amostra	0,1g de amostra em 0,6g de hexano	
Amostra para injeção	1:1 (amostra: padrão interno)	
		Minutos
Tempos de retenção dos Monoésteres de etila	C8 EtOH	3,28
	C10 EtOH	5,26
	C12 EtOH	8,56
	C14 EtOH	12,06
	C16 EtOH	13,96
	C18 EtOH	17,10
	C18:1 EtOH	17,81
	C18:2 EtOH	19,26

3.6.11. Ressonância Magnética Nuclear de Próton (RMN ¹H)

As amostras de biodiesel purificado foram dissolvidas em clorofórmio deuterado e os espectros de RMN registrados em espectrômetro Varian, modelo Mercury-300 MHz. A conversão do triglicerídeo em ésteres foi determinada tomando por base os dados gerados por RMN utilizando a equação proposta por Garcia (2006) e validada por Paiva (2010).

A metodologia de cálculo proposta por Garcia (2006), para determinação das conversões envolvendo ésteres etílicos, consiste basicamente na identificação das moléculas presentes, na região do 4,05–4,35 ppm, durante uma reação de transesterificação por RMN ^1H e certificação realizada por RMN ^{13}C . A Figura 3.3 ilustra estas identificações e atribuições de sinais.

Figura 3.3. Região entre 4,35 a 4,05 ppm dos espectros simulados de RMN ^1H dos TG, DG, MG e ésteres etílicos

Como pode ser observado na Figura 3.3, no quarteto gerado pelos prótons do CH_2 etoxílico o desdobramento em menor deslocamento químico (4,08) é o único pico de ressonância que não apresenta sobreposição com nenhum outro sinal dos mono-, di- ou triglicerídeos. Por meio do fenômeno denominado desdobramento *spin-spin*, os picos de ressonância sofrem desdobramentos, que podem ser explicados empiricamente pela *regra do $n+1$* . Segundo esta regra, cada tipo de próton identifica o número de prótons equivalentes (n) do átomo de carbono vizinho ao átomo de carbono ao qual um dado próton está ligado. Assim, o pico de ressonância se desdobra em ($n+1$) componentes. Esses desdobramentos obedecem ao triângulo de Pascal, conforme indicado na Figura 3.4.

O pico de ressonância dos átomos de hidrogênio metilênicos dos ésteres etílicos é desdobrado em um quarteto, cuja área total é a somatória dos componentes externos do quarteto, que possuem uma área igual a $1/8$ da área total, mais os componentes internos, que têm áreas iguais a $3/8$ da área total do quarteto, conforme ilustra a Figura 3.5.

Figura 3.4. Desdobramento dos picos de ressonância segundo a regra do $n+1$

Em que:

Ac_1 = área do componente 1;
 Ac_2 = área do componente 2;
 Ac_3 = área do componente 3;
 Ac_4 = área do componente 4

Figura 3.5. Área dos desdobramentos do quarteto gerado pelos átomos de hidrogênio metilênicos do grupo etoxílico dos ésteres etílicos

Desta forma, a metodologia de cálculo proposta por Garcia (2006) pode ser expressa pela Equação 3.5.

$$\%EE = [(Ac_4 \times 8) / Add + ee] \times 100 \quad \text{Equação 3.5}$$

Em que: Ac_4 = área do componente 4; $Add+ee$ = área de todos os sinais entre 4,35 e 4,05 ppm; %EE = percentual de conversão em ésteres etílicos.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Propriedades das matérias-primas lipídicas

Independente do tipo de catalisador selecionado, a qualidade da matéria-prima lipídica na reação de transesterificação é de fundamental importância, tendo em vista que venenos ou inibidores catalíticos podem reduzir o rendimento da reação. As amostras das matérias-primas lipídicas foram caracterizadas quanto aos teores de interesse para controle de qualidade, incluindo índices de acidez, iodo, peróxido e saponificação. Os dados obtidos estão apresentados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1. Propriedades das matérias-primas lipídicas

Atributos	Índice de acidez (mg KOH/g)	Índice de peróxido (mEq/ kg)	Índice de iodo (g I ₂ /100g)	Índice de saponificação (mgKOH/g)	Viscosidade Cinemática (cSt)
Andiroba (1)	0,80	30,70	72	194	40,60
Andiroba (2)	0,09	1,70	69	200	38,72
Babaçu	0,65	1,82	25	238	29,52
Crambe	0,53	4,84	83	178	47,80
Macaúba	16,11	3,96	28	223	29,80
Palma	0,33	2,05	98	198	36,80
Pinhão Manso	0,30	4,23	101	141	34,53
Sebo Bovino	1,96	2,54	33	197	51,15
Soja	0,10	0,48	120	196	35,10

Os índices de acidez e peróxido indicam a deterioração da material lipídico em termos de rancidez hidrolítica (pelo índice de acidez) a partir da concentração de ácidos graxos livres e rancidez oxidativa (pelo índice de peróxido). O índice de saponificação é útil para verificar a massa molecular média e a possível adulteração por outros óleos com índices de saponificação muito diferentes. O índice de iodo revela o grau de insaturação da matéria-prima.

Os valores determinados para o índice de acidez variaram de 0,10 a 16,11 mg KOH/g, sendo o valor mais elevado observado para o óleo de macaúba (16,11 mg KOH/g), provavelmente devido às condições inadequadas de manuseio das sementes de macaúba, incluindo colheita, refrigeração, armazenamento ou técnicas de extração dos óleos das sementes (artesanal e industrial). Tais condições podem favorecer a degradação oxidativa e a hidrólise dos triglicerídeos contidos nos óleos, alterando de forma significativa as características físico-químicas dos mesmos.

Com exceção do óleo de soja ($120 \text{ gI}_2/100\text{g}$), o índice de Iodo das matérias-primas lipídicas variou entre 25 a $101 \text{ gI}_2/100\text{g}$, satisfazendo uma importante característica para ser usado como matéria-prima para obtenção de biocombustível. Estudos efetuados por Knothe (2002) mostraram que valores superiores a $115 \text{ gI}_2/100\text{g}$, indicam uma menor estabilidade oxidativa dos óleos, que prejudica sua aplicação industrial.

O índice de peróxido variou de 0,48 a $30,70 \text{ meq g/Kg}$. Com exceção do elevado valor constatado para a amostra do óleo de andiroba (amostra1), todas as outras amostras atenderam ao limite estabelecido pela legislação para óleos comestíveis (BRASIL, 1999), no qual o máximo permitido é da ordem de 10 meq g/Kg . Entretanto, para utilização como matéria-prima em reações enzimáticas o valor máximo recomendado é da ordem de 5 meq/Kg . A polimerização das lipases ocorre devido a presença de hidroperóxidos, os quais levam a desativação da lipase. Valores de peróxido superiores a 5 meq/Kg foram designados como inibidores da atividade enzimática, enquanto que em outros estudos, produtos da oxidação secundária levaram a efeitos mais acentuados, que os produtos da oxidação primária, na estabilidade das enzimas (IBRAHIM et al., 2007).

4.1.1. Composição química em ácidos graxos das matérias-primas lipídicas

Os óleos vegetais e gorduras animais são constituídos de triacilgliceróis, sendo estes triésteres resultantes da ligação entre glicerol e ácidos graxos. O estudo de diferentes matérias-primas lipídicas para a produção de biodiesel é de grande relevância visto que a estrutura molecular dos ésteres alquílicos obtidos pela transesterificação depende das características estruturais dos ácidos graxos da matéria-prima precursora.

Com relação à composição em ácidos graxos (Tabela 4.2), os perfis de ácidos graxos das amostras indicam uma composição bem diversificada que permitirá verificar a atuação dos catalisadores em termos de seletividade de reação. Além disso, a estrutura molecular dos ésteres alquílicos varia segundo as características estruturais dos ácidos graxos dos óleos vegetais precursores do biodiesel. O tamanho e o número de insaturações da cadeia carbônica são também fatores determinantes de algumas propriedades do biodiesel. Como exemplo, observa-se que a elevação do número de cetano, calor de combustão (medida de conteúdo energético) e dos pontos de fusão e ebulição do combustível são reflexos do aumento do comprimento da cadeia carbônica dos ésteres. O aumento do número de insaturações ocasiona uma diminuição da estabilidade oxidativa, além de diminuir também os valores do calor de combustão, do número de cetano e dos pontos de fusão e ebulição.

Tabela 4.2. Composição em ácidos graxos das matérias-primas lipídicas

Ácidos graxos		Valor (% m/m)							
		Andiroba	Babaçu	Crambe	Macaúba	Palma	Pinhão Manso	Sebo Bovino	Soja
C8:0	Octanóico	-	3,50	-	5,39	-	-	-	-
C10:0	Cáprico	-	4,50	-	3,96	-	-	0,07	-
C12:0	Láurico	0,05	44,70	0,03	36,09	0,10	0,02	0,13	0,1
C14:0	Mirístico	0,06	17,50	0,1	10,19	1,20	0,07	2,62	0,1
C16:0	Palmítico	29,01	9,70	2,0	8,65	46,80	12,90	22,94	11,3
C18:0	Estearico	9,95	3,10	0,9	3,58	3,80	5,63	18,90	4,1
C18:1	Oléico	46,90	15,20	17,2	27,70	37,60	39,73	34,92	22,7
C18:2	Linoléico	10,74	1,80	8,2	3,39	10,50	40,0	6,00	52,6
C18:3	Linolênico	0,25	-	5,0	-	-	0,22	0,68	7,4
C20:0	Araquídico	1,35	-	1,1	0,16	-	0,18	0,23	0,5
C20:1	Gadoléico	0,10	-	3,7	0,12	-	0,07	0,22	0,2
C22:0	Behênico	0,31	-	2,2	0,06	-	0,05	0,07	0,5
C22:1	Erúcico	-	-	57,2	-	-	-	-	0,2
C24:0	Lignocérico	0,18	-	0,8	0,06	-	0,06	0,04	0,2
NI	Não Identificado	-	-	-	-	-	-	2,28	-
Saturados		41	83	7	69	60	60	47	15
Insaturados		59	17	93	31	40	40	53	85

Por outro lado, uma cadeia mais insaturada eleva a fluidez (parâmetro relacionado com a viscosidade e a cristalização do combustível).

De acordo com a Tabela 4.2, o óleo de crambe foi que apresentou a maior proporção de ácidos poliinsaturados (93%) em relação aos outros óleos, enquanto o óleo de babaçu apresentou 83% em ácidos graxos saturados devido sua composição ser predominantemente láurica. Essa característica do óleo de babaçu pode facilitar a reação de transesterificação, pois os ésteres láuricos são compostos de cadeias curtas que interagem mais eficaz e efetivamente com o agente acilante e com o catalisador.

Desta forma, a determinação da composição em ácidos graxos das diversas matérias-primas permitirá verificar a adequação das matérias-primas selecionadas para síntese de biodiesel, bem como sua influência na qualidade do biodiesel gerado. Algumas das características estruturais que influenciam as propriedades do biodiesel originado são: o comprimento da cadeia, o grau de insaturação e a presença de ramificações (KNOTHE, 2005).

4.2. Propriedades dos catalisadores heterogêneos

4.2.1. Propriedades do catalisador químico

Foram preparadas duas bateladas do catalisador óxido de nióbio impregnado com Na, conforme metodologia descrita em 3.5.1 e os catalisadores resultantes foram caracterizados quanto às suas propriedades texturais, utilizando o método B.E.T a partir de isotermas de adsorção de N₂ a 77 K (Tabela 4.3).

Tabela 4.3. Propriedades texturais do catalisador químico

Amostras	Área superficial (m ² /g)	Volume de poro (cm ³ /g)	Diâmetro médio de poro (Å)
Óxido de nióbio puro – Calcinado 450 °C	152	0,250	0,659
Nióbio impregnado com sódio	0,74	0,006	3,275

Verifica-se que a etapa de impregnação resultou na redução da área superficial e no volume de poro. Esse comportamento pode ser creditado à redução do poro causado pela impregnação do sódio, impossibilitando a entrada do gás nitrogênio de medição. O aumento observado no diâmetro médio após a impregnação, provavelmente, ocorreu por um

rompimento dos poros na vaporização da hidroxila durante o processo. A concentração média de sódio nos catalisadores foi de $25,43 \pm 0,29$ %.

4.2.2. Propriedades do catalisador bioquímico

Foram preparadas dez bateladas do catalisador bioquímico (Lipase PS imobilizada em SiO_2 -PVA), e os biocatalisadores resultantes foram caracterizados quanto às suas propriedades texturais, utilizando o método B.E.T a partir de isotermas de adsorção de N_2 a 77K (Tabela 4.4). Os biocatalisadores tinham uma atividade média de 1814 ± 281 U/g e umidade inferior a 10%. As propriedades bioquímicas e cinéticas do catalisador bioquímico podem ser obtidas no trabalho publicado por Da Rós et al., 2010.

Tabela 4.4. Propriedades texturais do suporte e do catalisador bioquímico (lipase imobilizada em SiO_2 -PVA)

Material	Área superficial específica (m^2/g)	Volume de poros (cm^3/g)	Tamanho médio dos poros ($\text{\AA}$)
Suporte	461	0,28	22,91
Lipase imobilizada	337	0,25	29,42

4.3. Síntese de biodiesel por catálise química

Adotando as condições descritas na metodologia (3.5.3) o desempenho do catalisador químico (Nb/Na) foi avaliado na reação de transesterificação de diferentes matérias-primas lipídicas utilizando etanol como agente acilante. Nesta série de experimentos, foi também incluído como matéria-prima lipídica o óleo de soja, para permitir uma comparação dos dados obtidos com aqueles reportados na literatura, tendo em vista que são escassos resultados referentes a catálise heterogênea pela rota etílica empregando óleos de baixo impacto na cadeia alimentícia.

Os resultados apresentados (Figuras 4.1 a 4.7, Tabelas 4.5 e 4.6) são referentes às amostras obtidas após a etapa de purificação (item 3.5.4.1), nas quais foram quantificadas as conversões dos triglicerídeos em ésteres por espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN ^1H), perfil dos ésteres de etila formados por cromatografia de fase gasosa, índice de acidez, densidade e viscosidade.

A técnica de RMN ^1H possibilitou monitorar variações no sinal dos hidrogênios da glicerina, confirmando a ocorrência da reação de transesterificação do triglicerídeo, levando a sua conversão em ésteres de ácidos graxos alquílicos. Nos espectros das Figuras 4.1 a 4.7 verifica-se a ausência dos sinais correspondentes aos átomos de hidrogênio do grupo do CH_2 do glicerol em 4,2 ppm e o aparecimento do sinal de um quarteto em 4,1 ppm, referente aos hidrogênios metilênicos da porção alcoólica do éster $[\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OC(=O)-R}]$.

Figura 4.1. Ressonância magnética nuclear de prótons da amostra de biodiesel de andiroba sintetizado por via química ($\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Na}$).

Figura 4.2. Ressonância magnética nuclear de prótons da amostra de biodiesel de babaçu sintetizado por via química ($\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Na}$).

Figura 4.3. Ressonância magnética nuclear de prótons da amostra de biodiesel de crambe sintetizado por via química ($\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Na}$).

Figura 4.4. Ressonância magnética nuclear de prótons da amostra de biodiesel de macaúba sintetizado por via química ($\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Na}$).

Figura 4.5. Ressonância magnética nuclear de prótons da amostra de biodiesel de pinhão manso sintetizado por via química ($\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Na}$).

Figura 4.6. Ressonância magnética nuclear de prótons da amostra de biodiesel de sebo bovino sintetizado por via química ($\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Na}$).

Figura 4.7. Ressonância magnética nuclear de prótons da amostra de biodiesel de soja sintetizado por via química ($\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Na}$).

A análise cromatográfica permitiu quantificar o perfil dos ésteres de etila nas amostras de biodiesel obtidas (Tabela 4.5) e revelou que o catalisador químico foi capaz de formar os principais ésteres de ácidos graxos presentes nas fontes lipídicas usadas, fornecendo valores de conversão variando entre 90,42 a 99,75%. Esta elevada conversão dos triglicerídeos em ésteres foi confirmada por RMN ^1H aplicando a metodologia descrita em 3.6.1, apresentando uma faixa de variação bastante similar (90 a 100%) a obtida pela técnica cromatográfica.

Os óleos de babaçu, palma e pinhão manso forneceram as conversões mais elevadas (>99). A menor conversão foi obtida para o óleo de macaúba devido ao elevado índice de acidez (16,11 mg KOH/g) constatado para essa matéria-prima que inibiu a ação catalítica do Nb/Na, reduzindo sobremaneira o rendimento de reação (20,7%). Como pode ser verificado na Figura 4.5 o espectro de RMN ^1H não apresentou o quarteto referente ao desdobramento do pico correspondente ao hidrogênio metilênico presente na estrutura dos ésteres etílicos, impossibilitando o cálculo da conversão para a amostra derivada do óleo de macaúba. O óleo de andiroba também resultou numa conversão inferior as demais da ordem de 90% e esse fato pode ser creditado também a qualidade da matéria-prima lipídica, que nesse caso apresentava um índice de peróxido elevado (30,70 mg Eq/kg) que pode ter inibido parcialmente a ação catalítica Nb/Na.

Tabela 4.5. Perfil dos ésteres de etila formados na transesterificação de diferentes matérias-primas lipídicas por catálise química

Amostra	% Ésteres Etilícos													Rendimento (%)	
	C8	C10	C12	C14	C16	C16:1	C18	C18:1	C18:2	C18:3	C20	C22	C22:1	CG	RMN
Andiroba	---	---	---	---	28,84	0,95	10,36	46,89	11,42	---	1,54	---	---	90,42	90
Babaçu	3,48	3,68	46,59	16,86	9,11	---	3,18	15,10	1,99	---	---	---	---	99,75	100
Crambe	---	---	---	---	2,54	1,29	17,78	10,24	5,86	0,97	3,81	2,13	55,38	97,26	97
Macaúba*	1,00	0,80	8,20	6,50	1,40	--	0	2,30	0,50	---	---	---	---	20,70	*
Palma	---	---	---	0,94	42,88	---	5,25	41,51	9,42	---	---	---	---	99,62	98
Pinhão manso	---	---	---	---	13,49	---	5,68	39,72	41,12	---	---	---	---	99,32	100
Sebo bovino	---	---	---	3,19	26,49	---	26,21	35,94	8,17	---	---	---	---	96,03	96
Soja	---	---	---	---	11,90	---	3,54	27,58	50,94	6,04	---	---	---	94,60	95

*O espectro do RMN da amostra de biodiesel de macaúba não apresentou o aparecimento do sinal de um quarteto em 4,1 ppm, referente aos hidrogênios metilênicos da porção alcoólica do éster, impossibilitando a quantificação da conversão por esta metodologia.

Os resultados das análises de viscosidade, densidade, acidez e teor de água para todas as amostras de biodiesel purificadas são mostrados na Tabela 4.6.

Com exceção das amostras de biodiesel obtidas a partir dos óleos de crambe e macaúba, todas as amostras apresentaram valores de viscosidade cinemática menores que o limite especificado pela legislação da ANP (3,0-6,0 cSt) oscilando entre 3,59 a 5,73 cSt. A viscosidade do biodiesel derivado do óleo de crambe da ordem de 6,64 cSt pode ser relacionado com o elevado teor de ácido graxo (57%) de elevada massa molecular (ácido erúico, C22:1) presente nesta matéria-prima. Por outro lado, a elevada viscosidade do produto obtido na catálise do óleo de macaúba (20,7 cSt) foi devido a baixa conversão dos triglicerídeos em ésteres etílicos.

Tabela 4.6. Resultados obtidos nas reações de transesterificação de diferentes matérias-primas catalisada pelo óxido de Nb/Na por via etílica.

Matéria-prima lipídica	Densidade (g/cm³)	Viscosidade Cinemática (cSt)	Índice de Acidez (mg KOH/ g)	Teor de água (%)
Andiroba	0,8660	4,26	0,70	0,20
Babaçu	0,8700	3,59	0,23	0,06
Crambe	0,8911	6,64	0,33	0,06
Macaúba	0,8025	20,7	16,00	0,13
Palma	0,8791	5,34	0,43	0,07
Pinhão Manso	0,8761	5,08	0,21	0,07
Sebo	0,8991	5,73	0,27	0,06
Soja	0,7071	5,53	0,21	0,05

Com relação ao índice de acidez, apenas as amostras de biodiesel derivadas dos óleos de andiroba e macaúba apresentaram valores superiores ao limite estipulado pela legislação (0,5 mg KOH/g). Conforme já mencionado anteriormente, este fato está relacionado com a qualidade dos óleos utilizados neste trabalho.

Para verificar o caráter heterogêneo do catalisador ou ainda quantificar uma eventual lixiviação da espécie catalítica, foram determinadas as concentrações de sódio no catalisador antes e após utilização nas reações de síntese. Para tanto ao final das reações, o catalisador foi recuperado e lavado com diferentes solventes (etanol, hexano e tert-butanol).

Tomando por base os resultados mostrados na Tabela 4.7, verificam-se concentrações de sódio similares, com exceção do catalisador recuperado e lavado com etanol. A baixa concentração de sódio neste catalisador recuperado pode ser explicada como uma possível lixiviação do sódio adsorvido no nióbio, devido a maior polaridade do etanol quando

comparado aos outros solventes (hexano e tert-butanol). Desta forma, poderia ser também esperado que o etanol presente no meio reacional pudesse acarretar dissolução do sódio impregnado no catalisador. Entretanto, nas condições do experimento esse fato não foi observado, provavelmente, devido a redução da polaridade do etanol quando adicionado ao óleo. Além disso, a quantificação da espécie catalítica no produto purificado confirmou a ausência de sódio. Esses dados se comparam favoravelmente aos descritos na literatura, que reportam elevados graus de lixiviação de catalisadores similares (sílica-impregnada com Na) na transesterificação de óleos vegetais usando, entretanto, metanol como agente acilante (ARZAMENDI et al, 2008).

Tabela 4.7. Quantificação de sódio no catalisador químico original e recuperado empregando diferentes solventes na etapa de lavagem.

Amostra	Solvente	Porcentagem de Na (%)
Catalisador Nb/Na (original)	Ausente	$25,43 \pm 0,29$
Catalisador recuperado (amostra 1)	Etanol	$12,57 \pm 0,40$
Catalisador recuperado (amostra 2)	Hexano	$25,72 \pm 0,09$
Catalisador recuperado (amostra 3)	Tert-butanol	$25,80 \pm 0,26$

4.4. Reutilização do catalisador químico em batelada consecutiva

Adotando a metodologia descrita em 3.5.4.1 o catalisador recuperado (Amostra 3, Tabela 4.7) foi reutilizado em uma nova batelada nas mesmas condições operacionais utilizando óleo de babaçu como matéria-prima lipídica. A análise de RMN ^1H (Figura 4.8) confirmou a conversão total do óleo de babaçu em ésteres etílicos uma vez que o espectro apresentou o quarteto referente ao desdobramento do pico correspondente ao hidrogênio metilênico presente na estrutura dos ésteres etílicos. Essa elevada conversão foi também constatada pela similaridade do perfil dos ésteres de etila obtidos nas duas bateladas (Tabela 4.8). O comparativo dos rendimentos das reações de transesterificação do óleo de babaçu, bem como os valores de viscosidade e densidade obtidos ao final de cada batelada são mostrados na Tabela 4.9, cujos valores de viscosidade cinemática de 4,42 (cSt) e densidade (0,8700) atendem os padrões estabelecidos pela ANP.

A quantificação de sódio no catalisador recuperado ao final da batelada 2 revelou um teor da ordem de $22,45 \pm 0,19\%$, valor similar ao encontrado no catalisador recuperado na

batelada 1 (25,80 %, Tabela 4.7.), confirmando o caráter heterogêneo do catalisador empregado neste trabalho.

Figura 4.8. Ressonância magnética nuclear de prótons da amostra de biodiesel de babaçu obtida na reação catalisada com $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Na}$ recuperado.

Tabela 4.8. Comparação do perfil dos ésteres de etila formados nas reações de transesterificação química do óleo de babaçu em bateladas consecutivas.

Reação	% Ésteres Etílicos							
	C8	C10	C12	C14	C16	C18	C18:1	C18:2
Batelada 1	3,48	3,68	46,59	16,86	9,11	3,18	15,10	1,99
Batelada 2	3,42	3,49	46,03	15,94	9,33	3,22	15,88	1,92

Tabela 4.9. Rendimentos de transesterificação e valores de viscosidade e densidade dos produtos purificados obtidos nas bateladas consecutivas

Reação	Densidade (g/cm^3)	Viscosidade Cinemática (cSt)	Rendimentos de transesterificação (%)	
			CG	RMN
Batelada 1	0,8700	3,50	99,75	100
Batelada 2	0,8856	4,42	99,23	100

4.5. Síntese de biodiesel por catálise bioquímica

O desempenho do catalisador bioquímico foi testado na reação de transesterificação de diferentes matérias-primas lipídicas utilizando etanol como agente acilante. Nesta série de ensaios, o óleo de crambe foi excluído em função da elevada porcentagem de ácidos graxos de cadeia longa, como C22:1, que apresentam efeito inibitório à ação das enzimas, devido ao alto grau de dobra de suas cadeias, o que ocasiona um obstáculo espacial para a ação da lipase.

O monitoramento das reações foi efetuado em termos de ésteres etílicos formados em função do tempo de reação, conforme mostrado nas Figuras 4.9 e 4.10, para todas as matérias-primas testadas. Os rendimentos de transesterificação (Tabela 4.10) foram calculados com base nos dados de cromatografia gasosa (item 3.6.10.2) e confirmados por espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN ^1H). Os espectros de RNM para as reações são mostrados no Apêndice A. No produto purificado foram também quantificados os valores de viscosidade, densidade e teor de umidade (Tabela 4.11).

Conforme pode ser verificado nas Figuras 4.9 e 4.10 o catalisador bioquímico foi capaz de transesterificar todas as matérias-primas utilizadas neste trabalho. Entretanto, os rendimentos reacionais foram dependentes das matérias-primas testadas. Os valores obtidos em concentração mássica de éster de etila variaram de 64,45 a 77,95 m/m%, correspondendo aos rendimentos de transesterificação de 83,68 a 100%. Com exceção do produto obtido a partir da amostra 1 do óleo de andiroba, o catalisador bioquímico atingiu altas conversões dos triglicerídeos em ésteres etílicos (<90%). Verifica-se ainda a correlação entre os ésteres etílicos obtidos e os ácidos graxos que estão presentes em maioria na composição das matérias-primas utilizadas.

A baixa conversão dos triglicerídeos presentes no óleo de andiroba (amostra 1) (83,68%) pode ser justificada pela presença de hidroperóxidos (30,7 meq/Kg) que inibiram a atividade do catalisador enzimático comprometendo a estabilidade da enzima (IBRAHIM et al., 2007).

A elevada conversão em ésteres etílicos foi confirmada pela técnica de RMN ^1H , cujos resultados de conversão variaram de 89 a 100%, tomando por base os espectros apresentados no Apêndice A, nos quais é visível o aparecimento de um quarteto em 4,1 ppm, referente aos hidrogênios metilênicos da porção alcoólica do éster [$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OC(=O)-R}$].

Verifica-se ainda que os valores de viscosidade e densidade corresponderam aos limites estabelecidos pelas normas oficiais. Com relação à viscosidade obtida no produto final de cada reação verifica-se que quanto maior o rendimento de transesterificação maior a redução da viscosidade da matéria-prima lipídica precursora, conforme pode ser constatado pela comparação dos dados apresentados nas Tabelas 4.1 e 4.11.

Figura 4.9. Perfil de formação dos ésteres de etila em função do tempo de reação da transesterificação dos óleos de andiroba (Amostras 1 e 2), babaçu, macaúba catalisada por via bioquímica (lipase de *Burkoldheria cepacia* imobilizada em SiO₂-PVA).

Figura 4.10. Perfil de formação dos ésteres de etila em função do tempo de reação da transesterificação dos óleos de palma, pinhão manso e sebo bovino catalisada por via bioquímica (lipase de *Burkoldheria cepacia* imobilizada em SiO_2 -PVA).

Tabela 4.10. Perfil dos ésteres de etila nas amostras de biodiesel obtidas por catálise bioquímica

Amostra	% g éster/g amostra									Rendimento de transesterificação (%)	
	C8	C10	C12	C14	C16	C18	C18:1	C18:2	Ésteres Totais	Calculado por GC	Calculado por RMN
Andiroba (Amostra 1)*	---	---	---	---	23,06	6,91	27,43	7,37	64,79	83,68	89
Andiroba (Amostra 2)**	---	---	---	---	19,33	7,39	36,10	8,20	70,97	96,51	95
Babaçu*	3,76	3,56	35,56	9,42	7,42	3,49	12,26	2,49	77,95	100	100
Macaúba*	3,30	2,82	29,70	7,54	6,41	2,64	20,62	34,57	76,45	99,20	99
Palma**	---	---	---	---	32,99	2,49	32,08	6,61	74,16	99,34	99
Pinhão manso**	---	---	---	---	10,53	1,84	35,32	28,14	75,83	100	100
Sebo bovino*	---	---	---	2,63	17,37	11,13	29,11	4,21	64,45	92,25	90

*Razão molar (óleo:álcool)= 1:7

**Razão molar (óleo:álcool)= 1:9

Tabela 4.11. Valores de viscosidade, densidade e teor de água das amostras de biodiesel obtidas por catálise bioquímica

Amostra	Viscosidade Cinemática (cSt)	Densidade (g/cm ³)	Teor de Água (%)
Andiroba 1	9,31	0,8775	0,35
Andiroba 2	6,00	0,8881	0,30
Babaçu	4,28	0,8774	0,20
Macaúba	4,56	0,8802	0,22
Palma	5,90	0,8754	0,18
Pinhão manso	3,94	0,8826	0,18
Sebo bovino	5,98	0,8774	0,28

4.6. Reutilização do catalisador bioquímico em bateladas consecutivas

Adotando a metodologia descrita em 3.5.5 a estabilidade operacional da lipase PS imobilizada em SiO_2 -PVA foi determinada em regime de bateladas consecutivas (24h, 45°C). A exemplo do teste efetuado para o catalisador químico utilizou-se o óleo de babaçu como matéria-prima lipídica. A atividade de transesterificação do catalisador bioquímico foi determinada pela formação dos ésteres de etila e os rendimentos de transesterificação, bem como os valores de viscosidade, obtidos ao final de cada reciclo são mostrados na Figuras 4.11 (a) e (b), respectivamente.

No final do primeiro ciclo, a concentração mássica dos ésteres no meio reacional foi de 76,12%, o que correspondeu a um rendimento de transesterificação de 99,86%. Nas bateladas seguintes, a produção de ésteres foi reduzindo gradativamente, atingindo ao final do décimo reciclo (240 h) uma concentração mássica de 44,92% (rendimento= 58,67%). Isto confere ao sistema imobilizado a possibilidade de ser utilizado em 12 bateladas consecutivas, revelando um tempo de meia-vida do biocatalisador de 290 h. Esses resultados são similares aos obtidos para outras fontes de lipases imobilizadas nesse tipo de suporte (MOREIRA et al., 2007; SOUZA, 2010) e indicam a viabilidade do biocatalisador para a síntese proposta.

Figura 4.11. Estabilidade operacional do catalisador bioquímico em bateladas consecutivas de transesterificação do óleo de babaçu a 45°C. (a) rendimento de transesterificação, (b) viscosidade do produto transesterificado ao final de cada ciclo.

Com relação à viscosidade do produto transesterificado (biodiesel) obtido ao final de cada ciclo (Figuras 4.11b), verifica-se um aumento gradativo em função do número de ciclos efetuados. Considerando que existe uma correlação inversa entre rendimento de transesterificação e viscosidade (quanto maior o rendimento menor a viscosidade do produto), os dados mostrados nas Figuras 4.11 a-b confirmam experimentalmente esta correlação. À medida que o rendimento de transesterificação (Figura 4.11 a) foi sendo reduzido verifica-se um aumento gradativo da viscosidade do produto (Figura 4.11 b), atingindo uma viscosidade de 10 cP ao final do décimo ciclo (rendimento= 58,67%).

4.7. Comparação do desempenho dos catalisadores heterogêneos na síntese de biodiesel pela rota etílica

Um estudo comparativo do desempenho dos catalisadores heterogêneos foi efetuado, tomando por base os dados alcançados na transesterificação dos óleos de andiroba, babaçu e pinhão manso e do sebo bovino. Nesta comparação foi também utilizado como parâmetro os dados gerados por termogravimetria que permite avaliar a conversão da reação de transesterificação, bem como determinar a estabilidade térmica do biodiesel.

A Termogravimetria (TGA) é o resultado de uma transformação física (sublimação, evaporação, condensação) ou química (degradação, decomposição, oxidação) em função do tempo ou da temperatura (MONTEIRO et al., 2008). A Termogravimetria Derivada (DTG) é a derivada primeira da curva termogravimétrica, ou seja, a derivada da variação de massa em relação ao tempo ou temperatura. A curva DTG apresenta as informações de uma forma mais visualmente acessível, mostrando com mais clareza os pontos inicial e final do processo, sendo a área diretamente proporcional à variação de massa, levando à pronta determinação da temperatura do pico e indicando as temperaturas inicial e final do processo (FERNANDES, 2005).

Tais técnicas termoanalíticas geram como resultado uma curva de decomposição térmica que informa as etapas de degradação das amostras em função da temperatura. Por meio da análise desses dados, é possível estabelecer parâmetros de estabilidade térmica do óleo *in-natura* e do biodiesel obtido. O biodiesel, como é uma mistura de ésteres metílicos ou etílicos, possui propriedades físicas análogas às aquelas obtidas dos ésteres puros (LIMA et al., 2007).

A Figura 4.12 apresenta as curvas de decomposição térmica das matérias-primas lipídicas empregadas como precursores da síntese de biodiesel, bem como os produtos

transesterificados pela atuação de ambos catalisadores. Nas curvas foi também plotado, o perfil de decomposição do biodiesel mineral, que na maioria dos casos foi bem similar ao perfil obtido para os produtos transesterificados. As informações obtidas nas etapas e temperaturas de degradação térmica para todas as amostras estão reunidas na Tabela 4.12.

Figura 4.12- TGA das matérias-primas lipídicas e dos produtos obtidos na transesterificação por via química e bioquímica.

De acordo com a Tabela 4.12 verifica-se que todas as matérias-primas apresentaram apenas uma etapa de perda de massa, correspondente a evaporação dos triglicerídeos. Verifica-se ainda uma similaridade entre os valores de temperatura em que ocorre a máxima perda de massa para os óleos de babaçu e pinhão manso e sebo bovino. No entanto, para o óleo de andiroba a temperatura inicial de perda de massa foi bem menor (97°C).

Tabela 4.12. Temperaturas de degradação térmica para as matérias-primas lipídicas e das amostras de biodiesel sintetizado pela atuação dos catalisadores heterogêneos (químico e bioquímico).

Amostra	Intervalo de perda de massa (T °C)	Δ_{massa} (%)
Óleo de andiroba	97 – 376	98
Biodiesel químico	177 – 295	92
Biodiesel bioquímico	136 – 322	97
Óleo de babaçu	200 – 321	98
Biodiesel químico	85 – 225	100
Biodiesel bioquímico	71 – 255	97
Óleo de pinhão manso	321 – 442	100
Biodiesel químico	128 – 290	98
Biodiesel bioquímico	128 – 290	98
Sebo bovino	210 – 560	99
Biodiesel químico	134 – 262	100
Biodiesel bioquímico	128 – 290	98
Diesel Mineral	56-270	100

De uma forma geral, as curvas ilustradas na Figura 4.12 revelaram que a temperatura inicial de decomposição dos ésteres etílicos presentes nas amostras de biodiesel foi menor que para as matérias-primas lipídicas. A maior volatilidade do biodiesel, indicada pela menor estabilidade térmica, certifica a qualidade da mistura dos ésteres como biocombustível e ratifica a quebra das moléculas de triacilglicerídeos do óleo durante a reação de transesterificação.

Os resultados em percentuais de ésteres obtidos pela TGA corroboraram com os dados obtidos pela cromatografia de fase gasosa, indicando que ambos os catalisadores foram eficientes na síntese do biodiesel nas condições experimentais avaliadas.

No entanto, o tipo de catalisador afetou acentuadamente a velocidade de reação. O catalisador bioquímico promoveu conversões mais elevadas em maior tempo reacional (24 h) enquanto o catalisador químico a conversão total foi alcançada em apenas 5 h. Entretanto, a qualidade do biodiesel produzido por ambas as rotas atendeu os padrões estabelecidos pelas normas oficiais com relação aos parâmetros de viscosidade e densidade. Ao final da reação, foram obtidos valores de viscosidade cinemática na faixa de 3,5 a 6,1 (cSt). Verifica-se, portanto que as amostras de biodiesel obtidas se enquadram na norma ASTM 6751-02, que estabelece que a viscosidade cinemática do biodiesel (B100) deve estar na faixa entre 1,9-6,0 (cSt).

As conversões obtidas pela atuação de cada catalisador, bem como os valores de viscosidade e densidade do biodiesel após a etapa de purificação são mostrados na Tabela 4.13.

Tabela 4.13. Comparação do desempenho dos catalisadores heterogêneos na síntese de biodiesel a partir de diferentes matérias-primas pela rota etílica

Matéria-prima	Catalisador	Densidade (g/cm ³)	Viscosidade cinemática (cSt)	Rendimento calculado por:		
				CG (%)	TG (%)	RMN (%)
Óleo de andiroba	Químico	0,8660	4,2	90,4	92	90
	Bioquímico*	0,8881	6,0	96,5	97	95
Óleo de babaçu	Químico	0,8700	3,5	99,7	100	100
	Bioquímico	0,8774	4,2	100	97	100
Óleo de pinhão manso	Químico	0,8761	5,0	99,3	98	100
	Bioquímico	0,8826	3,9	100	98	100
Sebo bovino	Químico	0,8991	5,7	96,0	100	96
	Bioquímico	0,8774	5,8	92,2	98	90

*Amostra 2

Desta forma, os resultados obtidos confirmaram a adequação das matérias-primas para produção de biodiesel, obtendo-se conversão total do triglicerídeo em ésteres etílicos e amostras do produto transesterificado com propriedades que atendem as normas oficiais para uso como biocombustível.

Apesar do desempenho similar dos catalisadores testados, conforme esperado, a via química foi superior em termos de produtividade em relação à via bioquímica. Entretanto, essa baixa produtividade pode ser incrementada utilizando métodos não convencionais de aquecimento, como por exemplo, irradiação de micro-ondas e ultrassom. Em particular no caso da irradiação de micro-ondas, resultados obtidos por Da Ros, 2009; Romero et al., 2010 e Souza, 2010, respectivamente, empregando óleo de babaçu, sebo bovino e pinhão manso indicam um aumento na produtividade da ordem de 6 vezes.

Os resultados obtidos neste trabalho, demonstraram ainda que os catalisadores heterogêneos testados possuem potencial para substituir os sistemas homogêneos normalmente empregados na síntese do biodiesel. Essa substituição oferece vantagens, que podem propiciar um aumento considerável nas perspectivas de sustentabilidade sócio-ambiental de todo o processo de produção.

5. CONCLUSÕES

No desenvolvimento de processos mais limpos e eficientes o uso de catalisadores heterogêneos e etanol como agente acilante são condições reacionais bastante adequadas para a obtenção de biodiesel. Em função dessa demanda, o objetivo principal deste projeto foi atingir maior rendimento de processo, menor consumo de energia, redução de resíduos, permitindo desta forma a obtenção de resultados satisfatórios que possam competir com a catálise homogênea. Particular ênfase foi dada a utilização de matérias-primas lipídicas de baixo impacto no setor alimentício, entre as quais se destacam: óleos vegetais (andiroba, babaçu, macaúba, palma e pinhão manso) e gordura residual (sebo bovino) e selecionados catalisadores heterogêneos de comprovada potencialidade para a reação proposta, ou seja, óxido de nióbio impregnado com sódio e a lipase de *Burkholderia cepacia* (Lipase PS) imobilizada em SiO₂-PVA.

Os resultados obtidos foram promissores e nesse conjunto de dados, podem ser destacados que:

- ✓ De uma maneira geral as matérias-primas testadas atenderam o grau de pureza requerido para serem utilizadas nas reações de transesterificação, com exceção dos óleos de macaúba e andiroba, que apresentaram índices elevados de acidez e peróxido, respectivamente, e afetaram negativamente a atuação de ambos os catalisadores.
- ✓ O desempenho do catalisador químico (óxido de nióbio impregnado com Na) foi comprovado para todas as matérias-primas testadas, obtendo-se conversões dos triglicerídeos em ésteres etílicos superiores a 90%. A elevada acidez do óleo de macaúba inibiu fortemente a ação do catalisador químico, sendo obtidos rendimentos da ordem de 20%. A reutilização do catalisador químico foi determinada por meio de bateladas consecutivas, resultando em conversões similares (>99%) dos triglicerídeos em ésteres etílicos. A concentração de sódio adsorvido no nióbio foi mantida após a segunda batelada não sendo identificada presença de sódio no meio reacional, confirmando o caráter heterogêneo do catalisador químico.

- ✓ O desempenho do catalisador bioquímico foi também eficiente para todas as matérias-primas testadas fornecendo rendimentos de transesterificação superiores a 83%. Nas condições testadas, os óleos de babaçu, macaúba e pinhão manso foram as matérias-primas mais adequadas para produção de biodiesel, alcançando conversões máximas. A atuação do catalisador bioquímico foi limitada para matérias-primas com elevado índice de peróxido (óleo de andiroba) mas não sofreu interferência por níveis elevados de acidez (óleo de macaúba). O catalisador bioquímico apresentou um elevado tempo de meia-vida (290 h) quando aplicado em bateladas consecutivas de transesterificação do óleo de babaçu.
- ✓ As análises de viscosidade dos produtos obtidos nas sínteses química e bioquímica confirmaram os rendimentos satisfatórios das reações que alcançaram elevadas conversões (>90%), atendendo às especificações da ASTM 6751-02 (1,9-6,0 cSt), apresentando valores que variaram de 3,94 a 6,00 cSt.
- ✓ O conjunto de dados obtidos sugere que a formação de ésteres etílicos a partir das diferentes matérias-primas é viável para os catalisadores testados. Ambos os catalisadores (químico e bioquímico) atuaram de forma eficiente convertendo os ácidos graxos presentes nas matérias-primas lipídicas nos ésteres etílicos correspondentes. Entretanto, a qualidade da matéria-prima lipídica está diretamente relacionada com a ação desses catalisadores. Reações de transesterificação empregando matérias-primas lipídicas com baixa qualidade reduziram a conversão dos triglicerídeos em ésteres etílicos e os produtos obtidos não atenderam ao parâmetro de viscosidade estabelecido pela ASTM 6751-02.

6. RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para dar continuidade e complementar os estudos de síntese de biodiesel por catálise heterogênea recomendam-se as seguintes etapas:

- ✓ Dar continuidade aos estudos de aplicação de catalisadores heterogêneos químicos, para confirmar a potencialidade do óxido de nióbio impregnado com sódio.
- ✓ Aprofundar os estudos de utilização do óleo de macaúba que apresenta uma composição em ácidos graxos similar ao óleo de babaçu, entretanto a maior proporção em ácido oléico que confere maior fluidez na temperatura ambiente pode ser vantajoso para processos contínuos.
- ✓ Aprofundar estudos utilizando métodos não convencionais de aquecimento, como por exemplo, irradiação de micro-ondas e ultrassom empregando catalisadores bioquímicos.

REFERÊNCIAS

- ABDALLA, A. L., SILVA, J. C. F., GODOI, A. R. Utilização de subprodutos da indústria de biodiesel na alimentação de ruminantes. **Revista Brasileira de Zootecnia**, v.37, p. 260-258, 2008.
- AOCS. **American Oil Chemists' Society Official Methods and Recommended Practices of the AOCS**. 5th Ed. AOCS Press. (2004).
- AKOH, C. C.; CHANG, S.; LEE, G.; SHAW, J. Enzymatic approach to biodiesel production. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 55, n. 22, p. 8995–9005, 2007.
- ALBIERO, D.; MACIEL, A. J. S.; LOPES, A. C.; MELLO, C. A.; GAMERO, C. A. Proposta de uma máquina para colheita mecanizada de babaçu (*Orbignya phalerata* Mart.) para a agricultura familiar. **Acta Amazonica**, v.37, n.3, p. 337-346, 2007.
- ALBUQUERQUE, M. C. G.; MACHADO, Y. L.; TORRES, A. E. B.; AZEVEDO, D. C. S.; CAVALCANTE Jr, C. L.; FIRMIANO, L. R.; PARENTE Jr., E. J. S. Properties of biodiesel oils formulated using different biomass sources and their blends. **Renewable Energy**, v.34, p. 857-859, 2009.
- ALMEIDA, S. S. Palmeiras da Amazônia Oriental: importância paisagística, florística e econômica. In: CONGRESSO NACIONAL DE BOTÂNICA 54^o, 2003, Belém. **Anais...** Belém: Museu Paraense Emilio Goeldi, 2003. p. 218-247.
- AMBROZIN, A. R. P.; LEITE, A. C.; BUENO, F. C.; VIEIRA, P. C.; FERNANDES, J. B.; BUENO, O. C.; SILVA, M. F.G.F.; PAGNOCCA, F. C.; HEBLING, M. J. A.; BACCI JÚNIOR, M. Limonoids from andiroba oil and *Cedrella fissilis* and their inseticidal activity. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 17, n.3, p. 542-547, 2006.
- ANP: Boletim mensal do Biodiesel. Disponível em <http://www.anp.gov.br/?pg=57522&m=&t1=&t2=&t3=&t4=&ar=&ps=&cachebust=1313997655485> Acesso em 8 ago. 2011.
- ANTCZAK, M. S.; KUBIAK, A.; ANTCZAK, T.; BIELECKI, S. Enzymatic biodiesel synthesis – Key factors affecting efficiency of the process. **Renewable Energy**, v. 34, n. 5, p. 1185-1194, 2009.
- ARRUDA, F. P.; BELTRÃO, N. E. M.; ANDRADE, A. P.; PEREIRA, W. E.; SEVERINO, L. S. Cultivo de pinhão-mansô (*Jatropha curcas* L.) como alternativa para o semi-árido nordestino. **Revista de Oleoginosas e Fibrosas**, v. 8, p. 789-799, 2004.
- ARZAMENDI, G.; CAMPO, I.; ARGUINÁRENA, E.; SANCHEZ, M.; MONTES, M.; GANDÍA, L. M. Synthesis of biodiesel from sunflower oil with silica-supported NaOH catalysts. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 83, p. 862-870, 2008.
- BARRET, P.; JOYNER, L. G.; HALENDA P. P. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms. **Journal of the American Chemical Society**, v. 73, p. 373–380, 1951.

BIODIESELbr. Palma de óleo. Disponível em <http://www.biodieselbr.com/revista/promo/destaques-19.htm> Acesso 24 out. 2010.

BRASIL-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 União**, Brasília-DF, v. 196, 13 out. 1999. Seção I, p. 82-87.

BRASIL-MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. **Produtos potenciais da Amazônia: Andiroba**. Brasília: MMA/SUFRAMA/SEBRAE/GTA, p.36, 1998.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. **Journal of the American Chemist's Society**, v. 60, p. 309–319, 1938.

CARVALHO, C. E. G.; FARIAS, A. M. D.; PASTURA, N. M. R.; SCOFIELD, C. F.; BORGES, L. E. P.; GONZALEZ, W. A. Transesterificação do óleo de soja através de catalisadores sólidos básicos suportados em nióbia. In: CONGRESSO DA REDE BRASILEIRA DE TECNOLOGIA DO BIODIESEL I, 2006, Brasília. **Anais...**, 2006, p. 101-106.

CARVALHO, J. C. T. **Fitoterápicos Antiinflamatórios, (Aspectos químicos, farmacológicos e aplicações terapêuticas)**. São Paulo: Tecmedd Editora, 1ª ed., 2004, v. 1, p. 480.

CHORKENDORFF, I.; NIEMANTSVERDIET, J. W. **Concepts of Modern Catalysis and Kinetics**, Wiley-VCH Verlag GmbH Weinheim: 2003.

CORDEIRO, C. S.; SILVA, F. R.; WYPYCH, F.; RAMOS, L. P. Catalisadores heterogêneos para a produção de monoésteres graxos (biodiesel). **Química Nova**, v. 34, n. 3, p. 477-486, 2011.

DA RÓS, P. C. M., **Etanólise de óleos vegetais por catálise enzimática acelerada por irradiação de micro-ondas**. 2009. 131p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Escola de Engenharia de Lorena (EEL-USP), Lorena, 2009.

DA RÓS, P. C. M.; SILVA, G. A. M.; MENDES, A. A.; SANTOS, J. C.; DE CASTRO, H. F. Evaluation of the catalytic properties of *Burkholderia cepacia* lipase immobilized on non-commercial matrices to be used in biodiesel synthesis from different feedstocks. **Bioresource Technology**, v.101, p. 5508–5516, 2010.

DABDOUB, M. J.; BRONZEL, J. L.; RAMPIN, M. A. Biodiesel: visão crítica do status atual e perspectivas na academia e na indústria. **Química Nova**, v.32, n.3, p. 776-792, 2009.

DANTAS, M. B.; CONCEIÇÃO, M. M.; FERNANDES JR, V. J.; SANTOS N. A.; ROSENHAIM, R.; MARQUES, A. L. B.; SANTOS, I. M. G.; SOUZA A. G. Thermal and kinetic study of corn biodiesel obtained by the methanol and ethanol routes. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v.87, n.3, p.835-839, 2007.

DE CASTRO, H. F.; MENDES, A. A.; FREITAS, L.; SANTOS, J. C. Modificação enzimática de óleos e gorduras para a obtenção de biocombustíveis e produtos de interesse do setor alimentício. In: MARSAIOLI, A. J.; PORTO, A. L. M. (Org.). **Biocatálise e Biotransformação: Fundamentos e Aplicação**. Salto-SP: Schoba, 2010. v. 1, p. 275-317.

DE CASTRO, H. F.; ZANIN, G. M.; MORAES, F. F.; SÁ-PEREIRA, P. Imobilização de enzimas e sua estabilização. In BON, E. P. S., FERRARA, M. A.; CORVO, M. L. **Enzimas em Biotecnologia: produção, aplicações e mercado**. Rio de Janeiro, Brasil: Interciência, 2008. Cap. 6. p. 123. ISBN 978-85-7193-189-3.

DE CASTRO, H. F.; MENDES, A. A.; SANTOS, J. C.; AGUIAR, C. L. Modificação de óleos e gorduras por biotransformação. **Química Nova**, v.27, n.1, p. 146-156, 2004.

DE LA CRUZ, M. H. **Aplicação de catalisadores a base de nióbio em reações de alquilação de compostos aromáticos**. Tese (Doutorado). Rio de Janeiro, RJ: Instituto de Química - Centro de Tecnologia. Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2004.

DRUMOND, M. A.; SANTOS, C. A. F.; OLIVEIRA, V. R.; ANJOS, J. B.; EVANGELISTA, M. R. V. Desempenho agrônomo de genótipos de pinhão manso irrigado no semiárido pernambucano aos 12 e 24 meses de idade. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA EM PINHÃO MANSO, 2009. Brasília, DF. Brasília, DF: Embrapa Agroenergia, 2009.

DUARTE, I. D.; ROGÉRIO, J. B.; ANTONIASSE, R.; BIZZO, H. R.; JUNQUEIRA, N. T.V. Variação da composição de ácidos graxos dos óleos de polpa e amêndoa de macaúba. In: CONGRESSO DA REDE BRASILEIRO DE TECNOLOGIA DE BIODIESEL 4º, Belo Horizonte-MG. **Anais...**, 2010, v.1, 63-64.

DUNN, R. O. Oxidative stability of biodiesel by dynamic mode pressurized-differential scanning calorimetry (P-DSC). **Transactions of the Asabe**, v.49, n.5, p.1633-1641, 2006.

FARAG, H. A.; EL-MAGHRABY, A.; TAHA, N. A. Optimization of factors affecting esterification of mixed oil with high percentage of free fatty acid. **Fuel Processing Technology**, v. 92, p. 507-510, 2011.

FERNANDES, V.J. **Curso de análise térmica (TG, DSC, DTA e TMA)**. Natal: Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2005.

FERRARI, M.; MONTEIRO, L. C. L.; NETZ, D. J. A.; ROCHA FILHO, P. A. Identifying cosmetic forms and crystalline phases from ternary systems. **Cosmetics and Toiletries**, v. 118, n. 8, p.61-70, 2003.

FJERBAEK, L.; CHRISTENSEN, K.V.; NORDDAHL, B. A review of the current state of biodiesel production using enzymatic transesterification. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 102, n. 5, p.1298-1315, 2008.

FREEDMAN, B.; BAGBY, M. O. Heats of combustion of fatty esters and triglycerides. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 66, p.1601-1605, 1989.

FREITAS, L.; DA RÓS, P. C. M.; SANTOS, J. C.; DE CASTRO, H. F. An integrated approach to produce biodiesel and monoglycerides by enzymatic interesterification of babassu oil (*Orbinya* sp). **Process Biochemistry**, v. 44, p. 1068-1074, 2009.

FREITAS, R. C. Palma de óleo. **Biodieselbr**, n. 17, junho/julho 2010.

FUKUDA, H.; KONDO, A.; NODA, H. Biodiesel fuel production by transesterification of oils- Review. **Journal of Bioscience and Bioengineering**, v. 92, p. 405-416, 2001.

GARCIA, C. M. **Transesterificação de óleos vegetais**. Dissertação (Mestrado)-Universidade Estadual de Campinas, Campinas-SP, 2006.

GOMES, M. M. R.; CARVALHO, L. G.; FURTADO, N.; TAFT, C.; ARANDA, D. A. G. Analysis of biodiesel produced from residual oil of fishing industry. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON ADVANCED MATERIALS 11th. 2009. Rio de Janeiro-Brazil.

GUISAN, J. M. Immobilization of enzymes for use in organic media. In: GUIAN, J. M editor. **Immobilization of Enzymes and Cells**. Totowa: Humana Press, 2006. p. 1-13.

GUNSTONE, F. D.; HARWOOD, J. L.; PADLEY, F. B. **The lipid handbook**. Londres: Chapman and Hall, 2007. 896p.

HANEFELD, U.; GARDOSSI, L.; MAGNER, E. Understanding enzyme immobilisation. **Chemical Society Reviews**, v.38, p.453-468, 2009.

[IBGE] FUNDAÇÃO IBGE. **Informações estatísticas e geocientíficas**. [informações on line]. Disponível em <URL:http:www.ibge.gov.br> Acessado em 14 de agosto de 2010.

IBRAHIM, N. A.; NIELSEN, S. T.; WIGNEWARAN, V.; ZHANG, H.; XU, X. Online pre-purification for the continuous enzymatic interestification of bulk fats containing omega-3 oil. **Journal of the American Oil Chemist's Society**, v.85, p. 95-98, 2007.

INGERSOLL, C.M.; BRIGHT, F.V. Using sol-gel-based platforms for chemical sensors. **Chemtech**, v. 27, p.26-31, 1997.

JOSE, N. M.; PRADO, L. A. S. A. Materiais híbridos orgânico-inorgânicos: preparação e algumas aplicações. **Química Nova**, v. 28, p. 281-288, 2005.

JOTHIRAMALINGAM, R.; WANG, M. K. Review of recent developments in solid acid, base, and enzyme catalysts (heterogeneous) for biodiesel production via transesterification. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 48, p. 6162-7172, 2009.

KARMAKAR, A.; KARMAKAR, S.; MUKHERJEE, S. Properties of various plants and animal feedstocks for biodiesel production. **Bioresource Technology**, v. 101, p. 7201-7210, 2010.

KISS, F. E.; JOVANOVIĆ, M.; BOSKOVIĆ, G. C. Economic and ecological aspects of biodiesel production over homogeneous and heterogeneous catalysts. **Fuel Processing Technology**, v. 91, p. 1316-1320, 2010.

KNOTHE, G. Dependence of biodiesel fuel properties on the structures of fatty acid alkyl esters. **Fuels Processing Technology**, v. 86, p.1059-1070, 2005.

KNOTHE, G. Structure indices in FA chemistry. How relevant is the iodine value? **Journal of the American Oil Chemist's Society**, v. 79, p. 847-854, 2002.

KNOTHE, G.; GERPEN, J. V.; KRAHL, J.; RAMOS, L. P. **Manual do Biodiesel**, 1^a ed. São Paulo: Edgard Blucher, 2006.

LEUNG, D. Y. C.; WU, X.; LEUNG, M. K. H. A review on biodiesel production using catalyzed transesterification. **Applied Energy**, v.87, p. 1083-1095, 2010.

LIM, S.; TEONG, L. K. Recent trends, opportunities and challenges of biodiesel in Malaysia: An overview. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 14, p. 938-954, 2010.

LIMA, J. R. O.; SILVA, R. B.; SILVA, C. C. M.; SANTOS, L. S. S.; SANTOS Jr., J. R.; MOURA, E. M.; MOURA, C. V. R. Biodiesel de babaçu (*Orbignya* sp.) obtido por via etanólica. **Química Nova**, v. 30, p. 600-603, 2007.

LIU, M.; XUE, D.; LUO, C. Wet chemical synthesis of pure LiNbO₃ powders from simple niobium oxide Nb₂O₅. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 426, p. 118-122, 2006.

LOTTI, M.; ALBERGHINA, L. Lipases molecular structure and function. In: POLAINA, J.; MACABBE, A. P. **Industrial Enzymes: structure, function and application**. Valencia: Springer, 2007. Cap.16, p. 263-281.

LOUREIRO, A. A.; SILVA, M. F.; ALENCAR, J. C. **Essências madeireiras da Amazônia**. Manaus: INPA/SUFRAMA, v. 2, p.245, 1979.

MACARIO, A.; MOLINER, M.; CORMA, A.; GIORDANO, G. Increasing stability and productivity of lipase enzyme by encapsulation in a porous organic-inorganic system. **Microporous and Mesoporous Materials**, v.118, p. 334-340, 2009.

MACEDO, G. A.; MACEDO, J. A. Produção de biodiesel por transesterificação de óleos vegetais. **Biotecnologia, Ciência e Desenvolvimento**, v.32, p. 38-46, 2004.

MASIERO, G.; LOPES, H. Etanol e biodiesel como recursos energéticos alternativos: perspectivas da América Latina e da Ásia. **Revista Brasileira de Política Internacional**, v.51, p. 60-79, 2008.

MEHER, L. C.; SAGAR, D. V.; NAIK, S.N. Technical aspects of biodiesel production by transesterification- A review, **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 10, p. 248-268, 2006.

MENDES, A. A.; BARBOSA, B. C. M., SILVA, M. L. C. P.; DE CASTRO H. F. Morphological, biochemical and kinetic properties of lipase from *Candida rugosa* immobilized in zirconium phosphate. **Biocatalysis and Biotransformation** v. 25, p. 393-400, 2007.

MENDES, A. A.; FREITAS, L.; CARVALHO, A. K. F.; OLIVEIRA, P. C.; DE CASTRO, H. F. Immobilization of commercial lipase from *Penicillium camemberti* (Lipase G) by different strategies. **Enzyme Research**, v. 2011, doi: 10.4061/2011/967239.

MONTEIRO, M. R.; AMBROZINI, A. R. P.; LIÃO, L. M.; FERREIRA, A. G. Critical review on analytical methods for biodiesel characterization. **Talanta**, v. 77, p. 593-605, 2008.

MOREIRA, A. B. R.; PEREZ, V. H.; ZANIN, G. M.; DE CASTRO, H. F. Biodiesel synthesis by enzymatic transesterification of palm oil with ethanol using lipases from several sources immobilized on silica-PVA composite. **Energy and Fuels**, v. 21, p. 3689-3694, 2007.

MORENO, E. L.; RAJAGOPAL, K. Desafio da acidez na catálise em estado sólido. **Química Nova**, v. 32, p.538-542, 2009.

MURUGESAN, A.; UMARANI, C.; SUBRAMANIAN, R.; NEDUNCHEZHIAN, N. Bio-diesel as an alternative fuel for diesel engines– A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 13, p. 653-662, 2009.

NOUREDDINI, H.; ZHU, D. Kinetics of transesterification of soybean oil. **Journal of the American Oil Chemist's Society**, v. 74, p. 1457-1463, 1997.

OLIVEIRA, L. G.; MANTOVANI, S. M. Transformações biológicas: contribuições e perspectivas. **Química Nova**, v. 32, p. 742-756, 2009.

PAIVA, E. J. M. **Estudo da produção de biodiesel a partir de óleo de babaçu e etanol utilizando a transesterificação alcalina tradicional com agitação mecânica e assistida por ultrassons**. 2010. 173 p. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena/SP, 2010.

PAMPLONA, N. Disponível em <http://www.biodieselbr.com/noticias/em-foco/tam-voo-biocombustivel-setembro-250510.htm>. Acesso em 16 set. 2010.

PAULA, A. V.; NUNES, G. F. M.; SILVA, J. L.; DE CASTRO, H. F.; SANTOS, J. C. Screening of food grade lipases to be used in esterification and interesterification reactions of industrial interest. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 160, p. 1146-1156, 2009.

PAULA, A. V.; MOREIRA, A. B. R.; BRAGA, L. P.; BRUNO, L. M.; DE CASTRO, H. F. Comparação do desempenho da lipase de *Candida rugosa* imobilizada em suporte híbrido de polissiloxano-polivinilálcool empregando diferentes metodologias. **Química Nova**, v. 31, p. 35-40, 2008.

PAULA, A.V.; URIOSTE, D.; SANTOS, J.C.; DE CASTRO, H.F. Porcine pancreatic lipase immobilized on polysiloxane–polyvinyl alcohol hybrid matrix: catalytic properties and feasibility to mediate synthesis of surfactants and biodiesel, **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 82, p. 281-288, 2007.

PINTO, A. C.; GUARIEIRO, L. L. N.; MICHELLE, J. C. R.; RIBEIRO, N. M.; TORRES, E. A.; LOPES, W. A.; PEREIRA, P. A. P.; ANDRADE, B. A. Biodiesel: An overview. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 16, p.1313-1330, 2005.

PORTAL CBMM. **Nióbio**. Disponível em: www.cbmm.com.br. Acesso em out. 2010.

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

QUINTELLA, C. M.; TEIXEIRA, L. S. G.; KORN, M. G. A.; NETO, P. R. C.; TORRES, E. A.; CASTRO, M. P.; JESUS, C. A. C. Biodiesel chain from the lab bench to the industry: An overview with technology assessment R&D&I& opportunities and tasks, **Química Nova**, v. 32, p. 793-808, 2009.

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

REDA, S. Y.; CARNEIRO, P. I. B.; Óleos e gorduras: Aplicações e implicações, **Revista Analytica**, v. 27, 2007.

REETZ, M. T. Practical protocols for lipase immobilization via sol-gel techniques. In: Guisan, J. M editor. **Immobilization of Enzymes and Cells**. Totowa: Humana Press: 2006. p. 65-76, cap. 6.

RIBEIRO, S. K., “**Aposta no Biodiesel**”, Disponível em: http://74.125.155.132/scholar?q=cache:lOm8lkfdAfEJ:scholar.google.com/+ind%C%BAstria+biodiesel+brasil+soja&hl=pt-BR&as_sdt=2000. Acesso em: junho de 2010.

ROMERO, M. N.; DA RÓS, P. C. M.; COSTA, A. P. O.; DE CASTRO, H. F. Estudo dos parâmetros reacionais: Razão molar e temperatura na síntese enzimática de biodiesel de sebo bovino conduzida em reator de micro-ondas. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA XVIII, 2010, Foz do Iguaçu, Brasil. **Anais...**, 2010.

SAIRRE, M. I.; BRONZE-UHLE, E. S.; DONATE, P. M. Niobium (V) oxide: a new and efficient catalyst for the transesterification of β - keto esters. **Tetrahedron Letters**, v. 46, p. 2705-2708, 2005.

SALIS, A.; MONDUZZI, M.; SOLINAS, V. Use of lipases for the production of biodiesel. In: POLAINA, J.; MACCABE, A.P. **Industrial Enzymes: Structure, function and application**. Valencia: Springer, 2007. Cap. 19, p. 317-339.

SANTOS, J. C.; PAULA, A. V.; NUNES, G. F. M.; DE CASTRO, H. F. *Pseudomonas fluorescens* lipase immobilization on polysiloxane–polyvinyl alcohol composite chemically modified with epichlorohydrin. **Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic**, v. 52-53, p. 49-57, 2008.

SCARIOT, A. Seed dispersal and predation of the palm *Acrocomia aculeata*. **Principes**, Brasília, v.42, p.5-8, 1998.

SCHMID, A.; HOLLMAN, F.; PARK, J. B.; BUHLER, B. The use of enzymes in the chemical industry in Europe. **Current Opinion in Biotechnology**, v. 13, p. 359-366, 2002.

SCHWAB, A. W.; BAGBY, M. O.; FREEDMAN, B. Preparation and properties of diesel fuels from vegetable oil. **Fuel**, v. 66, p.1372-1378, 1987.

SERAFIM, M. J. S. **Obtenção e caracterização do hidróxido de nióbio V como trocador iônico**. 1994. 84p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Faculdade de Engenharia Química de Lorena, Lorena/SP, 1994.

SHAH, S.; SHARMA, A.; GUPTA, M. N. Extraction of oil from *Jatropha curcas* L seed kernels by enzyme assisted three phase partitioning. **Industrial Crops and Production**, v. 20, p. 275-279, 2005.

SHCHIPUNOV, Y.A. Sol-gel derived biomaterials of silica and carrageenans. **Journal of Colloidal and Interfaces Science**, v. 268, p. 68-76, 2003.

SILVA FILHO, L. C. **Pentacloreto de nióbio como ácido de Lewis em reações de ciclo adição [2 + 2] e [4 + 2]**. Tese (Doutorado), Universidade de São Paulo. Campus Ribeirão Preto, 2006.

SILVA, C. L. M. **Obtenção de ésteres etílicos a partir da transesterificação do óleo de andiroba com etanol**. 2005 64 f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química, Campinas – SP, 2005.

SIMÕES, A. S.; MORI, R.Y.; FARIA, R.; DE CASTRO, H. F.; MENDES, A. A. Desempenho da matriz híbrida SiO₂-Quitosana na imobilização da lipase microbiana de *Candida rugosa*. **Química Nova**, v. 34, p. 33-38, 2011.

SINGH S. P.; SINGH, D. Biodiesel production through the use of different sources and characterization of oils and their esters as the substitute of diesel: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 14, p. 200-216, 2010.

SMITHA, S.; SHAJESH, P.; MUKUNDAN, P.; WARRIER, K. G. K. Sol-gel synthesis of biocompatible silica-chitosan hybrids and hydrophobic coatings. **Journal of Materials Research**, v. 23, p. 2053-2006, 2008.

SOARES, C. M. F.; CASTRO, H. F.; MORAES, F. F.; ZANIN, G. M. Characterization and utilization of *Candida rugosa* lipase immobilized on controlled pore silica. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v.77-9, p. 745-757, 1999.

SOUZA, L. T. A. **Síntese enzimática do biodiesel de *Jatropha curca* L pela rota etílica**. Dissertação (Mestrado em Ciências). Escola de Engenharia de Lorena – USP, Lorena-SP, 2010.

SUAREZ, P. A. Z.; MENEGHETTI, S. M. P. 70º Aniversário do biodiesel em 2007: evolução histórica e situação atual no Brasil. **Química Nova**, v. 30, p. 2068-2071, 2007.

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

SUAREZ, P. A. Z.; SANTOS A. L. F.; RODRIGUES, J. P.; ALVES, B. M. Biocombustíveis a partir de óleos e gorduras: Desafios tecnológicos para viabilizá-los. **Química Nova**, v.32, p. 768-775, 2009.

TAGLIAFERRO, G. V.; SILVA, G. L. J. P.; SILVA, M. L. C. P. Influência do agente precipitante na preparação do óxido de nióbio (v) hidratado pelo método da precipitação em solução homogênea. **Química Nova**, v. 28, p. 250-254, 2005.

TAN, T., LU, J., NIE, K., DENG, L., WANG, F. Biodiesel production with immobilized lipase: A review. **Biotechnology Advances**, v. 28, p. 628-634, 2010.

TANABE, K. Catalytic application of niobium compounds. **Catalysis Today**, v.78, p. 65-77, 2003.

TANABE, K.; OKAZAKI, S. Various reactions catalyzed by niobium compounds and materials. **Applied Catalysis A: General**, v.133, p.191-218, 1995.

TANG, H.; WANG, A.; SALLEY, S. O.; SIMON, K. Y. N. The effect of natural and synthetic antioxidants on the oxidative stability of biodiesel. **Journal of the American Oil Chemist's Society**, v.85, p. 373-382, 2008.

TEIXEIRA, M. A. Babassu – A new approach for an ancient Brazilian biomass. **Biomass Bioenergy** v. 32, p. 857-864. 2007.

URIOSTE, D.; CASTRO, M. A. B.; BIAGGIO, F. C.; DE CASTRO, H. F. Síntese de padrões cromatográficos e estabelecimento de métodos para dosagem da composição de ésteres de ácidos graxos presentes no biodiesel a partir do óleo de babaçu. **Química Nova**, v. 31, p. 407-412, 2008.

VIEITEZ, I.; SILVA, C.; ALCKMIN, I.; BORGES, G. R.; CORAZZA, F. C.; OLIVEIRA, J. V.; GROMPONE, M. A.; JACHMANIÁN, I. Continuous catalyst-free methanolysis and ethanolysis of soybean oil under supercritical alcohol/water mixtures. **Renew Energy**, v. 35, p. 1976-1981, 2010.

VISENTAINER, J. V.; FRANCO, M. R. B. Ácidos graxos em óleos e gorduras: Identificação e quantificação, São Paulo: Varela, 2006, p. 120.

XIE, K.; YU, Y.; SHI, Y. Synthesis and characterization of cellulose/silica hybrid materials with chemical crosslinking. **Carbohydrate Polymers**, v. 78, p.799–805, 2009.

ZANIN, G. M.; MORAES, F. F. Enzimas Imobilizadas. In SAID, S.; PIETRO, R. C. L. R. **Enzimas como agentes biotecnológicos**. Ribeirão Preto: Legis Summa, 2004. Cap. 4. p. 35-85.

APENDICE A

Espectros de ressonância magnética nuclear de prótons (RMN ^1H) dos produtos transesterificados pela rota bioquímica.

Andiroba 1 **Andiroba 2**

Babaçu

Macaúba

Palma

Pinhão manso

Sebo bovino