

Artigo

Biodiesel: Matérias-Primas, Tecnologias de Produção e Propriedades Combustíveis

Ramos, L. P.;* Kothe, V.; César-Oliveira, M. A. F.; Muniz-Wypych, A. S.; Nakagaki, S.; Krieger, N.; Wypych, F.; Cordeiro, C. S.

Rev. Virtual Quim., 2017, 9 (1), no prelo. Data de publicação na Web: 9 de dezembro de 2016

<http://rvq.sbq.org.br>

Biodiesel: Raw Materials, Production Technologies and Fuel Properties

Abstract: The entire biodiesel production chain developed tremendously in regions all over the world and this biofuel has established itself as one of the main alternatives to replace petroleum-derived fuels. Several studies have already demonstrated its compatibility with diesel oil and the international standards have evolved to ensure safety and satisfaction to the end-users. Although already losing priority in stronger economies such as United States, Germany and France, this production chain is still expanding considerably in emerging economies such as Brazil, where it has been established as a project of great scientific, technological, political and economic interests. In this article, important aspects of the biodiesel production and use are revised in detail, particularly in relation to the availability of suitable raw materials in large scale as well as to the chemistry involved in the technologies available to date for its conversion to biofuels that are fully compatible with diesel fuel applications.

Keywords: Biodiesel; raw materials; catalysis; fuel properties; additives.

Resumo

A cadeia de produção e uso de biodiesel se desenvolveu enormemente em todo o mundo e hoje este biocombustível representa uma das principais alternativas aos combustíveis derivados do petróleo. Vários estudos já demonstraram a sua compatibilidade com o óleo diesel e as especificações evoluíram para garantir a segurança e a satisfação dos usuários. Apesar de já ter atingido certo equilíbrio em economias mais fortes como Alemanha, Estados Unidos e França, esta cadeia continua a se expandir em economias emergentes como o Brasil, onde se consolidou como um projeto de amplo interesse científico, tecnológico, político e econômico. Este artigo tem por objetivo revisar aspectos fundamentais da cadeia de produção e uso de biodiesel, particularmente em relação à disponibilidade de matérias-primas e à tecnologia química associada a sua conversão em produtos com propriedades compatíveis ao uso em motores do ciclo diesel.

Palavras-chave: Biodiesel; matérias-primas; catalisadores; propriedades combustíveis; aditivos.

* Universidade Federal do Paraná, Departamento de Química, Centro Politécnico, CEP 81531-980, Curitiba-PR, Brasil.

✉ luiz.ramos@ufpr.br

DOI:

Biodiesel: Matérias-Primas, Tecnologias de Produção e Propriedades Combustíveis

Luiz P. Ramos,* Vinícius Kothe, Maria Aparecida F. César-Oliveira, Aline S. Muniz-Wypych, Shirley Nakagaki, Nádia Krieger, Fernando Wypych, Claudiney S. Cordeiro

Universidade Federal do Paraná, Departamento de Química, Centro Politécnico, CEP 81531-980, Curitiba-PR, Brasil.

* luiz.ramos@ufpr.br

Recebido em 31 de outubro de 2016. Aceito para publicação em 9 de dezembro de 2016

- 1. Introdução**
- 2. Breve histórico da introdução do biodiesel na matriz energética brasileira**
- 3. Óleos e gorduras: definição e propriedades**
- 4. Matérias-primas para a produção de biodiesel**
- 5. Tecnologias de produção de biodiesel**
 - 5.1.** Produção de biodiesel por catálise homogênea
 - 5.2.** Produção de biodiesel por catálise heterogênea
 - 5.3.** Produção de biodiesel por catálise enzimática
 - 5.4.** Intensificação de processos
- 6. Propriedades combustíveis do biodiesel**
 - 6.1.** Propriedades de fluxo a frio do biodiesel
 - 6.2.** Estabilidade à oxidação
- 7. Considerações finais**

1. Introdução

As consequências do grande desenvolvimento demográfico mundial em paralelo com o desenvolvimento industrial de nossa sociedade têm sido os principais norteadores da busca por combustíveis alternativos aos derivados do petróleo. Arelado a isso ainda há a necessidade de se

reduzir a emissão dos gases causadores do efeito estufa, oriundos principalmente do consumo de combustíveis fósseis pelo setor automotivo e para a geração de energia em unidades fabris. Nesse contexto, os biocombustíveis, quando derivados de matérias-primas renováveis e produzidos por processos de reconhecida sustentabilidade ambiental, surgem como alternativas de amplo interesse social e político,

particularmente quando o seu uso não exige adequações significativas na tecnologia atualmente empregada nos motores de combustão.^{1,2}

Nas últimas décadas, pesquisas envolvendo fontes renováveis de energia destacaram-se mundialmente, das quais se podem citar as energias solar, eólica, hidroelétrica, geotérmica, das marés e aquelas derivadas da biomassa, incluindo o biogás e os biocombustíveis líquidos, dentre outros.

Dentre as fontes de biomassa prontamente disponíveis, óleos e gorduras de origem vegetal e animal têm sido largamente investigados como candidatos a programas de energia renovável porque possibilitam a geração descentralizada de energia e um forte apoio à agricultura familiar, criando melhores condições de vida em regiões carentes, valorizando potencialidades regionais e oferecendo alternativas a problemas econômicos e socioambientais de difícil solução.

Mais do que uma alternativa ambientalmente correta para países em desenvolvimento como o Brasil, a adoção de combustíveis derivados de óleos e gorduras em matrizes energéticas nacionais proporciona um considerável nicho de desenvolvimento socioeconômico para a região, uma vez que além de fornecer um novo estímulo às cadeias produtivas de oleaginosas, com a subsequente geração de milhões de empregos diretos e indiretos, proporciona uma redução gradual dos níveis de importação de derivados de petróleo, favorecendo assim o equilíbrio de balanças comerciais normalmente deficitárias.

De acordo com a legislação vigente, o biodiesel pode ser classificado como qualquer combustível alternativo, de natureza renovável, que possa oferecer vantagens socioambientais ao ser empregado na substituição total ou parcial do diesel de petróleo em motores de ignição por compressão interna (motores do ciclo Diesel). No entanto, o único tipo de biodiesel já regulamentado no território brasileiro

corresponde aos ésteres alquílicos derivados de óleos ou gorduras de origem vegetal ou animal.

A literatura é farta em excelentes revisões bibliográficas e publicações sobre o tema, mas para uma visão global de toda a cadeia de produção do biodiesel, sugere-se uma consulta aos livros publicados pela American Oil Chemists' Society e pelo professor Martin Mittelbach, da Universidade Técnica de Graz (Áustria).³⁻⁵

2. Breve histórico da introdução do biodiesel na matriz energética brasileira

No Brasil, os primeiros estudos relacionados ao uso de óleos vegetais e seus derivados como combustíveis alternativos ao diesel de petróleo tiveram início logo após a Primeira Guerra Mundial, por motivos de segurança nacional.⁶ Esses estudos culminaram com a criação do Programa Pró-óleo em meados da década de 70, cujos resultados foram posteriormente registrados na forma de relatórios oficiais do governo brasileiro.⁷ Tais pesquisas foram realizadas com uma grande variedade de óleos virgens e, nos testes realizados em caminhões e máquinas agrícolas, foi ultrapassada a meta de um milhão de quilômetros rodados. No entanto, esses estudos demonstraram a existência de algumas desvantagens no uso direto de óleos virgens: (a) a ocorrência de excessivos depósitos de carbono no motor; (b) a obstrução nos filtros de óleo e bicos injetores; (c) a diluição parcial do combustível no lubrificante; (d) o comprometimento da durabilidade do motor; e (e) um aumento considerável em seus custos de manutenção. Além disto, testes preliminares também foram realizados com ésteres metílicos de óleos vegetais e, desde então, ficaram comprovadas as vantagens obtidas por meio da reação de transesterificação, que fornecia um produto de menor viscosidade e melhores propriedades combustíveis do que os óleos vegetais propriamente ditos. Várias

outras experiências se seguiram a esta iniciativa de âmbito nacional e muitos destes resultados encontram-se elegantemente registrados no livro escrito pelo saudoso Professor Expedito de Sá Parente, denominado “Biodiesel, uma Experiência Tecnológica em um País Engraçado”.^{8,9} No entanto, os preços internacionais do petróleo à época não permitiram a implantação desse modelo de energia renovável para o setor de transportes que, diferentemente do Proálcool, também criado mais ou menos na mesma época, não progrediu como inicialmente pretendido pelos seus criadores.⁶ Muitos anos mais tarde, o biodiesel foi reincorporado à política energética nacional a partir de uma série de testes realizados no transporte urbano da cidade de Curitiba. Em 1998, cerca de 80 mil litros de ésteres metílicos de óleo de soja (biodiesel) foram cedidos pela *American Soybean Association* (EUA) e testados na forma da mistura B20 (20 % de biodiesel em diesel urbano), apresentando resultados bastante satisfatórios em relação aos controles. Os testes foram realizados em 20 ônibus de diferentes marcas durante três meses consecutivos no primeiro semestre de 1998 e, ao final dos trabalhos, os resultados obtidos demonstraram uma redução de no mínimo 35 % na fumaça emitida pelos veículos. Para a apresentação solene dos resultados obtidos nestes ensaios, a Prefeitura Municipal de Curitiba, juntamente com o Instituto de Tecnologia do Paraná (Tecpar) e o Governo do Estado, promoveu um evento intitulado Congresso Internacional de Biocombustíveis Líquidos, que foi realizado de 19 a 22 de julho de 1998. Esse evento contou com o apoio do *National Biodiesel Board* e da *American Soybean Association*, que financiaram a vinda de um time de especialistas europeus e norte-americanos em um programa técnico cuja qualidade foi poucas vezes repetida em outros eventos realizados no tema: um verdadeiro marco histórico para registrar o início dos trabalhos de inserção do biodiesel na matriz energética nacional. O evento também serviu para o planejamento de

várias iniciativas institucionais visando demonstrar a viabilidade do uso de biodiesel no setor de transportes, paralelamente ao incentivo a várias ações de pesquisa e desenvolvimento. Já em 2000, ésteres etílicos de produção nacional (Ecomat Ecológica Matogrossense Ltda., Cuiabá, MT) também foram testados e amplamente aprovados em condições semelhantes às anteriormente utilizadas para o biodiesel americano (B20), reiterando a qualidade do produto para uso em frotas do transporte coletivo.

A partir dos testes realizados em território nacional e do desenvolvimento que o biodiesel vinha experimentando em países como Áustria, Alemanha e Estados Unidos, o Governo Brasileiro deflagrou um novo esforço em torno da utilização de biodiesel na matriz energética nacional, que foi materializado na forma de um programa intitulado Programa Nacional de Biocombustíveis (PROBIODIESEL, Portaria 702 do MCT de 30 de outubro de 2002), cujo lançamento solene foi realizado em Curitiba durante a cerimônia de abertura do Seminário Internacional de Biodiesel (24 a 26 de outubro, Blue Tree Towers Hotel). O programa técnico do evento foi particularmente direcionado à discussão sobre as especificações técnicas que viriam a atender aos interesses do mercado e dos consumidores, sobre os aspectos legais da implantação do biodiesel na matriz energética nacional e sobre a criação de políticas públicas que fomentassem a produção e uso deste biocombustível. A partir dessa iniciativa, vários programas estaduais de biocombustíveis (*e.g.*, Paraná Bioenergia) foram criados e muitos deles procuraram direcionar o desenvolvimento do biodiesel à criação de arranjos produtivos locais que buscassem promover melhor distribuição de renda, apoio à agricultura familiar e desenvolvimento de projetos de comprovada sustentabilidade socioambiental.

A concepção inicial do PROBIODIESEL foi a de facultar o uso de misturas na proporção de até 5 % de biodiesel no diesel de petróleo

(misturas B5), limitando o uso de biodiesel puro (B100) a situações especiais como a geração de energia elétrica em grupos geradores. Havia na ocasião uma clara tendência de apoio ao desenvolvimento de tecnologia nacional para a produção de ésteres etílicos e à diversificação de matérias-primas para uso industrial; no entanto, o complexo soja figurava como o grande mantenedor do programa, pelo menos até que novas rotas tecnológicas pudessem atingir a maturidade necessária à exploração comercial. O Programa também contava com amplo apoio da sociedade, de pesquisadores especializados em várias etapas da cadeia de produção, de associações de produtores rurais, de fabricantes de motores, do poder público e de usuários finais como operadores de frotas públicas e particulares, dentre outros. Apesar disto, o PROBIODIESEL acabou se limitando a um conjunto de testes de campo, principalmente porque a posse de um novo Governo, poucos meses após a sua criação, não propiciou o ambiente político necessário à sua implantação e expansão.

Posteriormente, em 02 de julho de 2003, foi instituído um grupo de trabalho interministerial encarregado de apresentar estudos sobre a viabilidade de utilização de biodiesel como fonte alternativa de energia para o Brasil. Como resultado, foi elaborado um novo relatório que deu embasamento para a criação do Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB), com seu lançamento oficial em 06 de dezembro de 2004. Com isto, para reorganizar a sociedade em torno do tema e consolidar um sistema gerencial de articulação dos diversos atores envolvidos, a Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel (RBTB) também foi criada. Essa rede, que contou com a participação de representantes de 22 estados da federação no momento de sua criação, tem viabilizado a realização de um mapeamento da competência instalada no país, servindo como base para estruturação, implantação e divulgação dos resultados do programa.

O uso de biodiesel em mistura ao diesel de petróleo foi regulamentado pela Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e

Biocombustíveis (ANP) por meio da Lei 11.097 de 13 de janeiro de 2005, que autorizou seu uso em misturas B2 com o intuito de torná-lo obrigatório a partir de janeiro de 2008. Neste ano, o uso da mistura B5 passou a ser autorizada e o seu uso compulsório, inicialmente previsto para janeiro de 2013, foi antecipado para janeiro de 2010. Em 2014, a Lei 13.033 definiu que a mistura de biodiesel ao óleo diesel deveria ser aumentada inicialmente para 6 % (B6) a partir de 1º de julho e depois para 7 % (B7) a partir de 1º de novembro, demonstrando a crescente importância desta cadeia de produção para o desenvolvimento político e tecnológico do Brasil.^{6,10} A Figura 1 apresenta a implantação progressiva do uso obrigatório de misturas binárias no Brasil, cuja expansão foi definida pela Lei 13.263 de 23 de março de 2016, que estabeleceu novo marco regulatório para o uso de B8 e de misturas superiores.

De acordo com o Boletim Mensal do Biodiesel de setembro de 2016, a capacidade total de produção autorizada pela ANP para agosto foi de 20.480,81 m³/dia (ou aproximadamente 6,4 milhões de toneladas por ano),¹¹ cuja operação estava distribuída em 50 unidades industriais de portes variados. Além disto, duas novas unidades de produção e dois projetos de expansão de unidades já existentes já estavam autorizadas, o que injetará mais 2005 m³/dia no mercado e aumentará a capacidade de produção anual brasileira em 9,79 %. A Figura 2 compara a produção brasileira de biodiesel em 2015 com a observada em outros países onde a sua utilização já se encontra regulamentada e, em função da aparente saturação deste mercado nos Estados Unidos, espera-se que o novo marco regulatório brasileiro venha a nos posicionar como o principal produtor mundial em pouco tempo.^{11,12} Ainda com bases nesses dados, a ociosidade do setor em relação à sua capacidade total de produção foi de aproximadamente 46 % em 2015, algo semelhante à observada em agosto de 2016 segundo o Boletim Mensal da ANP (327.183 m³ produzidos para uma capacidade total de 614.424 m³).

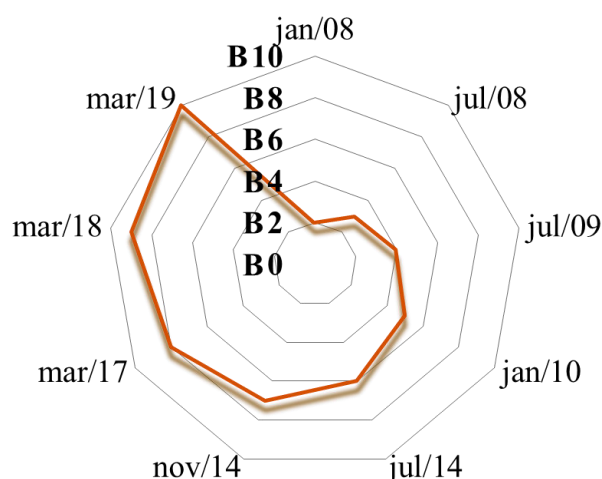


Figura 1. Linha do tempo do Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel para implantação do uso obrigatório de misturas binárias diesel-biodiesel

Rico e Sauer⁶ concluíram que com o PNPB, durante o período de 2005-2014, o biodiesel produzido representou 2,7 % do diesel consumido e 20 % do diesel importado, evitando gastos de 11 bilhões de dólares em importações para o Brasil. Além disso, o contínuo aumento de biodiesel na mistura tem oferecido grandes benefícios ambientais como a redução das emissões de gases de efeito estufa. No entanto, do ponto de vista social, nota-se que a política de favorecimento de agricultores familiares envolvidos na produção agrícola ainda exige maior aperfeiçoamento, visando oferecer maior retorno e maior incentivo à oferta de matérias-primas mais sustentáveis.

A aquisição do biodiesel produzido no Brasil é realizada somente por meio de leilões

organizados pela ANP a fim de estimular o investimento na produção e controlar a comercialização nacional do produto. Ademais, os leilões têm como intuito garantir que a mistura do biodiesel ao diesel de petróleo seja realizada pelas distribuidoras, que negociam os produtos diretamente com os postos de distribuição. Assim, por essa mesma razão, sempre houve um grande equilíbrio entre a oferta e a demanda, conforme se vê comprovado na série histórica do Boletim de Produção do Biodiesel da ANP¹¹. Como exemplo, 327.183 m³ foram produzidos em agosto de 2016 para atender à demanda compulsória de 342.404 m³ de B100 (biodiesel especificado) para uso em misturas B7 em todo o país.

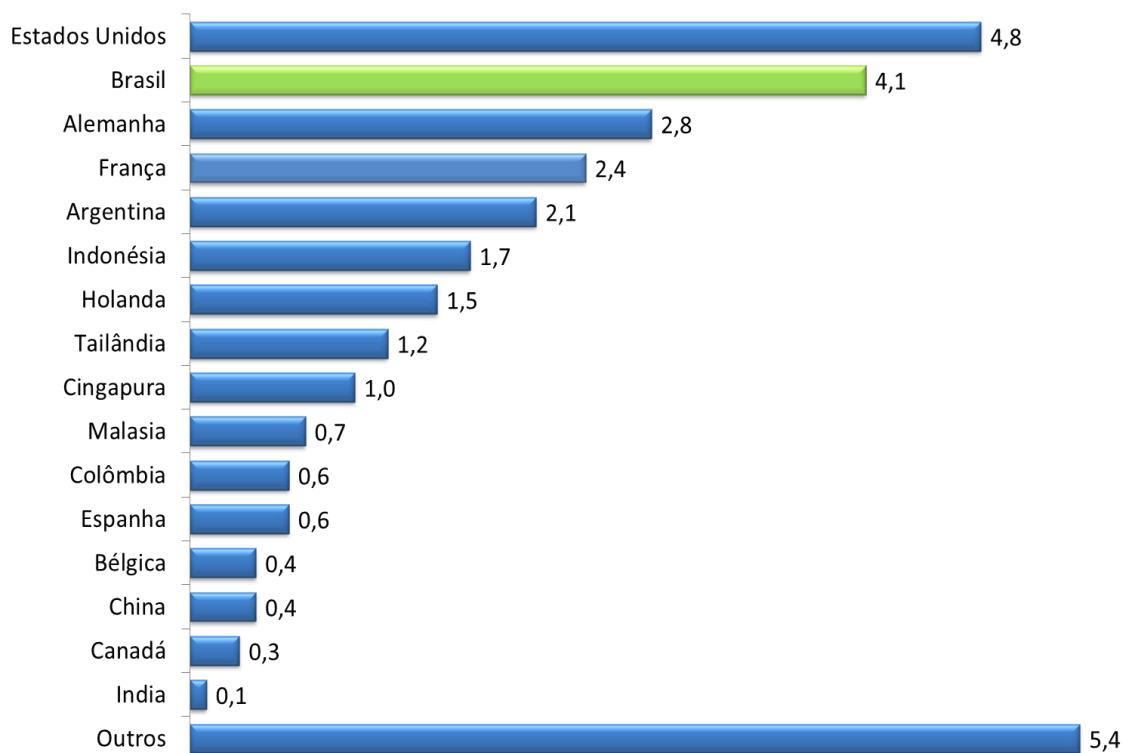


Figura 2. Posição do Brasil perante a produção mundial de biodiesel em bilhões de litros por ano, segundo o Relatório da Rede de Políticas de Energias Renováveis (REN 21) de 2016¹²

3. Óleos e gorduras: definição e propriedades

Os óleos e gorduras são substâncias hidrofóbicas (insolúveis em água) que pertencem à classe química dos lipídeos, podendo ser de origem animal, vegetal ou microbiana. A diferença entre óleos e gorduras reside exclusivamente na sua aparência física. O Conselho Nacional de Normas e Padrões para Alimentos define a temperatura de 20 °C como o limite inferior para o ponto de fusão das gorduras, classificando como óleo quando o ponto de fusão situa-se abaixo de tal temperatura.¹³ Esta classe, de maior abundância na natureza, é constituída por diversos compostos químicos, sendo os mais importantes os ácidos graxos livres e seus derivados, como acilglicerídeos e fosfatídeos.

Os ácidos graxos são ácidos orgânicos lineares que diferem pelo número de

carbonos e também pela presença de insaturações (ligações duplas entre os átomos de carbono) em sua cadeia hidrofóbica. Os ácidos graxos sem ligações duplas são conhecidos como saturados e aqueles que os possuem são chamados de insaturados ou poli-insaturados (uma ou mais ligações duplas, respectivamente). Estas ligações duplas ainda podem gerar isômeros *cis* ou *trans*. É interessante destacar que, na natureza, dificilmente são encontrados ácidos graxos ou seus derivados em isomeria *trans*. De fato, estes compostos, largamente reconhecidos como prejudiciais à saúde, são produzidos durante o processamento dos óleos, como na sua hidrogenação para a fabricação de margarinas. Por outro lado, os ácidos graxos saturados e poli-insaturados podem diferir entre si pela posição da ligação dupla. Existem diversos ácidos graxos de ocorrência natural, sendo alguns exemplificados na Figura 3 e os mais importantes listados na Tabela 1.

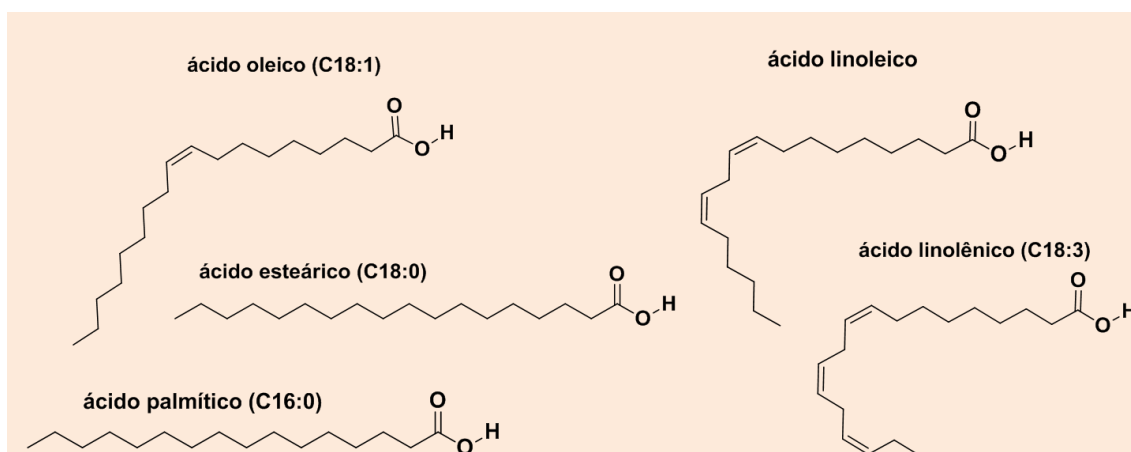


Figura 3. Exemplos de ácidos graxos de ocorrência natural

Ácidos graxos são encontrados na natureza na forma não associada, sendo assim conhecidos como ácidos graxos livres, ou associados formando outras classes de compostos químicos. Os acilglicerídeos, que representam uma das principais formas em que ésteres de ácidos graxos são encontrados na natureza, são formados pela condensação entre ácidos graxos e o glicerol. Assim, esses compostos são classificados de mono-, di- ou triacilglicerídeos, dependendo se uma, duas ou três moléculas de ácido graxo se associa(m) covalentemente ao glicerol, respectivamente. É importante salientar que os triacilglicerídeos podem ser formados por ácidos graxos iguais ou diferentes entre si. Já os fosfatídeos são derivados do ácido fosfatídico (ver letra A da Figura 4), que é um composto obtido pela condensação de um poliol, comumente o glicerol, com ácido fosfórico e dois ácidos graxos, que podem ser iguais ou diferentes.

A condensação do ácido fosfatídico pode ocorrer com diferentes espécies químicas, dando origem a diversos fosfatídeos, como as lecitinas (derivados da colina, como exemplificado na letra B da Figura 4), as cefalinas (derivados da etanolamina, como exemplificado na letra C da Figura 4) e a fosfatidil-serina (derivados da L-serina, como exemplificado na letra D da Figura 4). Estas

moléculas possuem uma região de grande afinidade pela água (hidrofílicas) e outra de baixa afinidade (hidrofóbica), representada pela cadeia hidrocarbônica.¹³

Devido à presença das regiões hidrofílica e hidrofóbica, os fosfatídeos, largamente conhecidos como gomas, agem como surfactantes naturais, ou seja, como compatibilizantes entre ambientes orgânicos (apolares) e aquosos (polares). Na indústria de alimentos, esses compostos são muito utilizados como emulsificantes.

Como já descrito anteriormente, os óleos e gorduras são constituídos por uma mistura de diversos compostos químicos, sendo os mais importantes os ácidos graxos e seus derivados triacilglicerídicos e fosfatídicos. Portanto, estas substâncias podem ser divididas em dois grupos: os glicerídeos e os componentes não-glicerídicos. A relação entre esses grupos de compostos, bem como os tipos de ácidos graxos dos quais são formados, depende essencialmente da matéria-prima (óleo vegetal ou gordura animal) e das condições em que foi produzida e/ou processada. De um modo geral, os óleos brutos contêm menos de 5 % de componentes não-glicerídicos, enquanto que os óleos refinados apresentam menos de 2 % desses componentes.¹³

Tabela 1. Principais ácidos graxos conhecidos na natureza

Ácido Graxo	Nome Sistemático	Símbolo	Fórmula
Butírico	butanóico	C4 ou C4:0	C ₄ H ₈ O ₂
Capróico	hexanóico	C6 ou C6:0	C ₆ H ₁₂ O ₂
Caprílico	octanóico	C8 ou C8:0	C ₈ H ₁₆ O ₂
Cáprico	decanóico	C10 ou C10:0	C ₁₀ H ₂₀ O ₂
Otusílico	<i>cis</i> -4-decenóico	C10:1(n4)	C ₁₀ H ₁₈ O ₂
Caproleico	<i>cis</i> -9-decenóico	C10:2(n9)	C ₁₀ H ₁₈ O ₂
Láurico	dodecanóico	C12 ou C12:0	C ₁₂ H ₂₄ O ₂
Lauroleico	<i>cis</i> -5-lauroleico	C12:1(n5)	C ₁₂ H ₂₂ O ₂
Lindérico	<i>cis</i> -4-dodecenóico	C12:1(n4)	C ₁₂ H ₂₂ O ₂
Mirístico	tetradecanóico	C14 ou C14:0	C ₁₄ H ₂₈ O ₂
Miristoleico	<i>cis</i> -9-tetradecenóico	C14:1(n9)	C ₁₄ H ₂₆ O ₂
Tsuzuico	<i>cis</i> -4-tetradecenóico	C14:1(n4)	C ₁₄ H ₂₆ O ₂
Palmítico	hexadecanóico	C16 ou C16:0	C ₁₆ H ₃₂ O ₂
Palmitoleico	<i>cis</i> -9-hexadecenóico	C16:1(n9)	C ₁₆ H ₃₀ O ₂
Esteárico	octadecanóico	C18 ou C18:0	C ₁₈ H ₃₆ O ₂
Petroselínico	<i>cis</i> -6-octadecenóico	C18:1(n6)	C ₁₈ H ₃₄ O ₂
Oleico	<i>cis</i> -9-octadecenóico	C18:1(n9)	C ₁₈ H ₃₄ O ₂
Eládico	<i>trans</i> -9-octadecenóico	C18:1(tn9)	C ₁₈ H ₃₄ O ₂
Vaccênico	<i>cis</i> -11-octadecenóico	C18:1(n11)	C ₁₈ H ₃₄ O ₂
Linoleico	<i>cis</i> -9, <i>cis</i> -12-octadecadienóico	C18:2(n9,12)	C ₁₈ H ₃₂ O ₂
Linolênico	<i>cis</i> -9, <i>cis</i> -12, <i>cis</i> -15-octadecatrienóico	C18:3(n9,12,15)	C ₁₈ H ₃₀ O ₂
Ricinoleico	12-hidroxi- <i>cis</i> -9-octadecenóico	C18:1(n9):OH(n12)	C ₁₈ H ₃₄ O ₃
Araquídico	eicosanóico	C20 ou C20:0	C ₂₀ H ₄₀ O ₂
Gadoleico	<i>cis</i> -9-eicosenóico	C20:1(n9)	C ₂₀ H ₃₈ O ₂
Gadóico	<i>cis</i> -11-eicosenóico	C20:1(n11)	C ₂₀ H ₃₈ O ₂
Araquidônico	<i>cis</i> -6, <i>cis</i> -9, <i>cis</i> -12, <i>cis</i> -15- eicostetraenóico	C20:4(n6,9,12,15)	C ₂₀ H ₃₂ O ₂
Behênico	docosanóico	C22 ou C22:0	C ₂₂ H ₄₄ O ₂
Cetoleico	<i>cis</i> -11-docosenóico	C22:1(n11)	C ₂₂ H ₄₂ O ₂
Erúcico	<i>cis</i> -13-docosenóico	C22:1(n13)	C ₂₂ H ₄₂ O ₂
Lignocérico	tetracosanóico	C24 ou C24:0	C ₂₄ H ₄₈ O ₂
Nervônico	<i>cis</i> -15-tetracosenóico	C24:1(n15)	C ₂₄ H ₄₆ O ₂

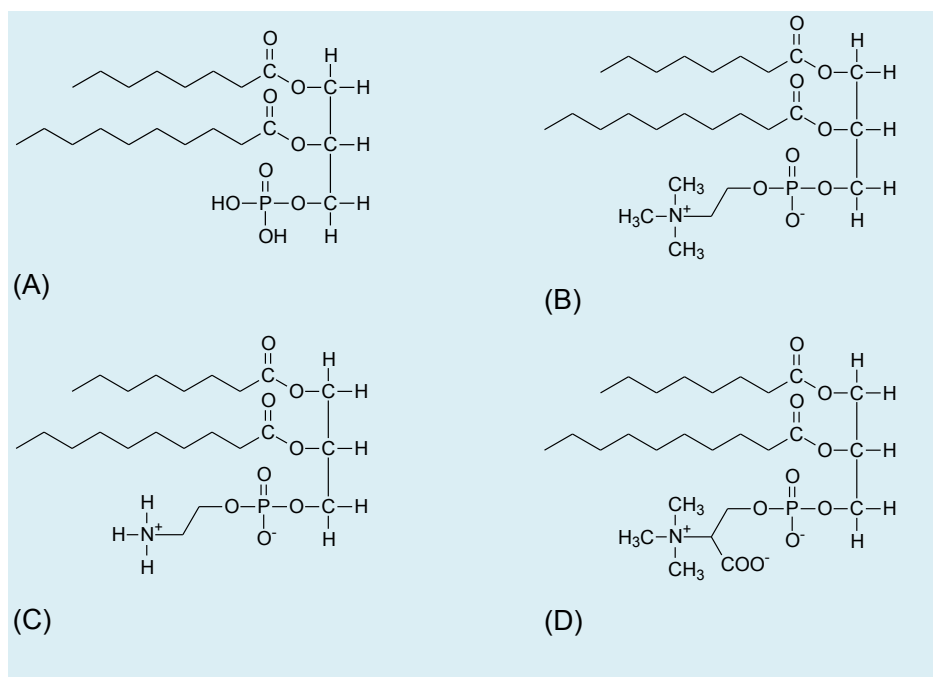


Figura 4. Exemplos de um ácido fosfatídico (fosfato de diacilglicerina) (a) e de seus derivados: lecitina (b), cefalina (c) e fosfatidil-serina (d)

Os óleos e gorduras triacilglicéridicos são constituintes essenciais de todas as formas vivas de plantas e animais e estão largamente distribuídos na natureza. Todas as espécies de plantas ou animais desenvolvem quantidade, ainda que pequena, de óleos ou gorduras durante o seu ciclo de vida. Entretanto, poucas espécies são capazes de produzi-los em quantidade e forma suficientemente disponível para que se tornem artigos de exploração comercial. É importante ressaltar que o grau de insaturação, ou número de ligações duplas entre os carbonos que formam os ácidos graxos, bem como o tamanho da cadeia, estão diretamente relacionados com as propriedades físicas e químicas desses produtos.

Um exemplo de propriedade físico-química que é profundamente alterada com a estrutura da cadeia do ácido graxo é o ponto de fusão, que diminui drasticamente com o aumento do número de ligações duplas, fazendo com que os triacilglicérides saturados sejam sólidos à temperatura ambiente, como aqueles que compõem o sebo animal e óleo de palma (dendê), e que os insaturados ou poli-insaturados sejam líquidos à temperatura ambiente, como

aqueles que compõem óleos de soja, milho e girassol.

4. Matérias-primas para a produção de biodiesel

O Brasil, por ser detentor de uma grande extensão territorial, apresenta uma ampla diversidade de matérias-primas para a produção de biodiesel, como a soja, o girassol, a mamona, o milho, o pinhão-manso, o caroço de algodão, a canola, o babaçu, o buriti, o dendê, a macaúba e o amendoim, além das de origem animal como o sebo bovino e as gorduras de frango e de suínos. Óleos de descarte, óleos de vísceras de peixes e óleos usados para cocção de alimentos (óleo de fritura) também são utilizados como matérias-primas alternativas. No entanto, é importante ressaltar que as propriedades químicas e físicas da matéria-prima estão diretamente associadas à tecnologia e ao rendimento do processo de conversão e, por conseguinte, às variações na qualidade final do produto para fins combustíveis.

Mais de 350 espécies de plantas com potencial para utilização na produção de biodiesel já foram identificadas globalmente.¹⁴ Em geral, pode-se afirmar que ésteres alquílicos de ácidos graxos podem ser produzidos a partir de qualquer tipo de matéria-prima oleaginosa, mas nem toda matéria-prima pode ser utilizada para a obtenção de um produto que atenda às especificações internacionais do biodiesel. Isso ocorre porque algumas delas apresentam propriedades não ideais que são transferidas para o biocombustível e que o torna inadequado para uso direto (B100) em motores do ciclo Diesel. Uma propriedade indesejada é a baixa estabilidade à oxidação, que torna o armazenamento do biodiesel mais complexo e compromete o seu uso direto em motores. Por outro lado, viscosidades muito altas são tecnicamente indesejáveis; por exemplo, o óleo de mamona ($\sim 239 \text{ mm}^2/\text{s}$) produz ésteres de viscosidade ($\sim 14 \text{ mm}^2/\text{s}$) superior aos limites estabelecidos pela especificação do motor e esses, portanto, não podem ser classificados como biodiesel. A Tabela 2, adaptada de Bergman e colaboradores,¹⁵ reúne as principais oleaginosas com predisposição para a produção de biodiesel no Brasil.

Dentre as matérias-primas citadas acima, é também importante ressaltar que muitas ainda dependem de uma avaliação mais detalhada sobre as suas respectivas cadeias

produtivas que, em muitos casos, ainda se encontram nos primórdios de seu desenvolvimento. Assim, seria coerente reconhecer que a viabilidade de uma matéria-prima depende de sua competitividade tanto técnica quanto econômica e socioambiental, passando inclusive por importantes aspectos como: (a) o teor de óleo vegetal e a complexidade exigida no processo de extração; (b) a produtividade por unidade de área; (c) o equilíbrio agrônomico; (d) a atenção a diferentes sistemas produtivos; (e) o ciclo de vida da planta (sazonalidade); (f) sua adaptação territorial; e (g) o impacto socioambiental de seu desenvolvimento. Avaliações como essas são absolutamente fundamentais para a compilação da análise do ciclo de vida do biodiesel, fato hoje considerado importante para um país que pretende explorar o potencial energético de seus recursos naturais (biomassa) de forma sustentável. Naturalmente, uma vez comprovada a viabilidade de uma determinada matéria-prima (particularmente as mais exóticas), ainda restará a necessidade da implantação de projetos de ampliação nas escalas de produção, incluindo a realização de testes de longa duração em motores e a condução de estudos agrônomicos mais aprofundados que venham a garantir sua disponibilidade nos momentos de maior demanda.

Tabela 2. Oleaginosas cultivadas no Brasil com potencial para produção de biodiesel¹⁵

Cultivar	Óleo (%)	Cultivo	Rendimento de óleo (kg/ha)
Palma (fruto)	22	Perene	2000-8000
Pinhão manso	38	Perene	1200-1500
Babaçu	60	Perene	120
Mamona	39,6-59,8	Anual	470
Amendoim	40-60	Anual	788
Girassol	40-47	Anual	774
Soja	18-21	Anual	560
Colza	34-40	Anual	570
Algodão (caroço)	18-20	Anual	361

A seleção da matéria-prima também tem um grande impacto sobre o custo da produção industrial de biodiesel via

transesterificação em meio alcalino. Geralmente, os custos de conversão, envolvendo álcool, catalisadores e energia,

são responsáveis por aproximadamente 10 % dos custos de produção em unidades de larga escala. Em plantas de pequeno porte, esses custos podem atingir de 25 a 40 % do valor do produto final.^{16,17} Em meados da década de 90, cerca de 60-75 % do custo era devido à matéria-prima,¹⁸ porém, atualmente esse valor pode atingir até 85 % do custo final. Portanto, ao mesmo tempo em que revelam grande maturidade tecnológica, estes dados reputam importância estratégica à escolha da matéria-prima, o que depende grandemente do respeito aos arranjos produtivos locais. Em suma, a escolha da matéria-prima não pode ser atrelada a uma decisão meramente política, fato que custou anos de estagnação ao projeto de reintrodução do biodiesel na matriz energética nacional.

Tradicionalmente, matérias-primas para biodiesel são classificadas em três grandes grupos: óleos comestíveis e não comestíveis, gorduras e materiais residuais ou de descarte.^{15,19} Globalmente destaca-se o emprego dos óleos de colza/canola, soja, palma (dendê) e girassol, de acordo com a disponibilidade regional e os arranjos produtivos locais. No Brasil, de acordo com o Boletim Mensal do Biodiesel de setembro de 2016,¹¹ 77,26 % do biodiesel produzido no mês de agosto foi proveniente de óleo de soja, cabendo ao sebo bovino o percentual de 15,34 % (Figura 5). Outras matérias-primas apresentaram uma importância marginal e isto vem se verificando historicamente desde o início das atividades do PNPB. Mesmo assim, há certa variabilidade na composição das matérias-primas empregadas para a produção de biodiesel no país, como demonstram os dados da Tabela 3 e da Figura 5. Por esta razão, a composição química em ácidos graxos do biodiesel nacional é relativamente variável.

A quantidade de óleo possível de ser extraída é o fator determinante para a viabilidade da matéria-prima. Oleaginosas que armazenam maiores quantidade de óleo são preferidas na indústria do biodiesel, uma vez que o seu emprego pode reduzir o custo de produção. Neste sentido, a soja entra na

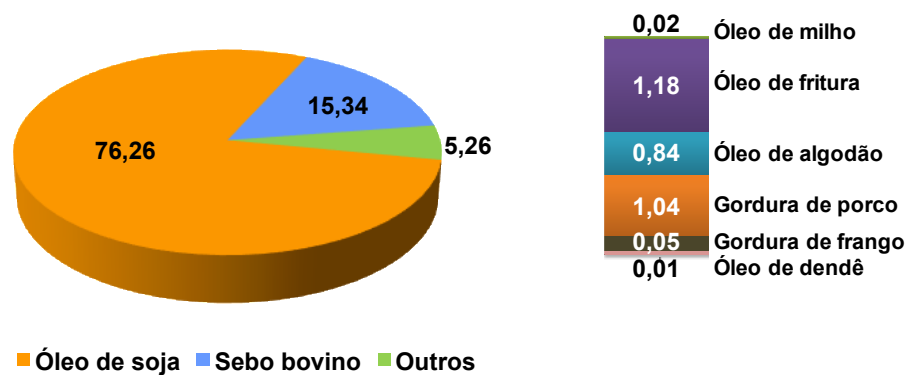
contramão dessa viabilidade, uma vez que sua capacidade de armazenamento de óleo é baixa quando comparada a outras cultivares (Tabela 3). No entanto, sua disponibilidade e cultivo em larga escala a classifica como a principal fonte de óleo para a produção de biodiesel.²⁰

O óleo de soja surgiu como um subproduto do processamento do farelo e rapidamente tornou-se um dos líderes no mercado mundial de óleos vegetais. Assim, dada a grandeza deste agronegócio no Brasil, a soja ofereceu as bases para o desenvolvimento do PNPB. Cerca de 99 % dos triacilglicerídeos presentes no óleo de soja são compostos pelos ácidos palmítico (10,2 %), esteárico (3,7 %), oléico (22,8 %), linoléico (53,7 %) e linolênico (8,6 %). Além dos triacilglicerídeos presentes no óleo vegetal bruto, ainda existem pequenas quantidades de componentes não-glicerídicos, tais como fitoesteróis, ceras, carotenoides, tocoferóis e fosfatídeos. Dentre esses merecem destaque os tocoferóis e principalmente, os fosfatídeos.

Os tocoferóis são antioxidantes que conferem aos óleos brutos maior estabilidade à rancificação. Entretanto, durante as etapas de refino, há uma perda substancial de tais agentes de estabilização e o óleo refinado passa a apresentar maior tendência à oxidação, obviamente agravada pelo seu teor relativamente alto de ácidos graxos poli-insaturados. Uma solução seria transesterificar o óleo bruto, admitindo que esse processo não eliminasse a presença de antioxidantes naturais, mas o padrão internacional para o teor de fósforo no biodiesel é bastante exigente devido à identificação de incrustações de fosfatos nas paredes internas dos catalisadores empregados para controle das emissões. Assim, é inevitável que os ésteres do óleo de soja apresentem baixa estabilidade à oxidação, constituindo-se em problema crítico para o armazenamento e o uso continuado de amostras não aditivadas.

Tabela 3. Perfil de matérias-primas utilizadas para a produção de biodiesel no período de julho de 2015 a junho de 2016¹¹

Matérias-Primas	Meses do ano (valores em %)											
	2015						2016					
	Jul	Ago	Set	Out	Nov	Dez	Jan	Fev	Mar	Abr	Mai	Jun
Óleo de soja	83,16	77,61	72,20	69,96	68,97	91,47	72,24	75,17	78,30	81,21	80,67	79,64
Sebo bovino	13,38	18,43	22,04	23,32	24,70	5,58	20,13	17,73	16,12	14,78	15,29	15,88
Óleo de algodão	1,31	2,35	3,88	3,44	4,15	2,88	2,81	1,28	0,87	0,35	0,06	0,07
Óleo de fritura	0,21	0,21	0,47	0,68	0,44	0,01	0,76	0,58	0,61	0,59	0,79	0,65
Gordura de porco	0,70	0,81	0,71	0,83	0,71	0,03	0,95	0,87	1,01	1,00	1,15	1,48
Gordura de frango	0,04	0,04	0,06	0,09	0,05	-	0,03	NC	NC	0,06	0,26	0,24
Óleo de palma/dendê	-	-	-	-	-	-	0,48	1,49	1,18	0,56	0,07	0,03
Outros materiais graxos	1,19	0,55	0,64	1,68	0,90	0,02	2,62	2,88	1,91	1,45	1,71	2,01

**Figura 5.** Matérias-primas utilizadas no Brasil para a produção de biodiesel em valores percentuais, de acordo com o Boletim Mensal do Biodiesel de setembro de 2016¹¹

Microalgas e outros microrganismos oleíferos também têm sido propostos e amplamente estudados como fonte de lipídeos para a produção de biodiesel.²¹⁻²³ Comparativamente a outras culturas agrícolas, o cultivo de microalgas é bastante promissor porque, além de apresentar maior produtividade em óleo, exige menores extensões de terra para a sua produção. Além disto, as microalgas apresentam um ciclo de vida de poucos dias, permitindo colheitas contínuas e diminuindo a logística de armazenagem, necessária para o caso de culturas anuais, e sua habilidade em consumir CO₂ como insumo para a fotossíntese (crescimento autotrófico) pode contribuir para uma eventual redução do aquecimento global. Por outro lado, as microalgas podem ser cultivadas em sistemas intensivos, empregando águas servidas e rejeitos agroindustriais como fonte de carbono, constituindo-se, portanto, em uma solução tanto energética quanto ambiental que não oferece qualquer competição com a produção de alimentos.²³⁻²⁶ No entanto, o desenvolvimento de microrganismos oleíferos como matéria-prima para a produção de biodiesel apresenta algumas barreiras de difícil transposição, como o alto custo na formulação dos meios de cultivo mais convencionais, complexidade no *scale-up* de reatores autotróficos (fotobiorreatores) e reatores heterotróficos, alta demanda energética na colheita, secagem e extração da biomassa de microalgas, baixa estabilidade oxidativa e alta acidez do material lipídico isolado e a resistência ao uso de organismos geneticamente modificados em alta escala de produção. Apesar destas limitações, as microalgas representam alternativa de grande valor estratégico para o desenvolvimento de produtos e processos sustentáveis a partir da biomassa vegetal.

Os óleos e gorduras residuais utilizados na fritura de alimentos também podem ser empregados na síntese do biodiesel. No entanto, os resultados decorrentes da alcoólise são totalmente dependentes da qualidade do material em questão. Matérias

graxas utilizadas repetidamente em processos de fritura por imersão sofrem degradação por reações hidrolíticas e oxidativas que as tornam inadequadas para o processamento de alimentos.²⁷⁻²⁹ Nesse caso, a oxidação, que é acelerada pela alta temperatura do processo, é a principal responsável pela modificação das características físico-químicas e organolépticas do óleo. O óleo torna-se escuro, viscoso, tem sua acidez aumentada e desenvolve odor desagradável, comumente chamado de ranço. Embora possível, a purificação destes óleos não é considerada viável sob o ponto de vista econômico e o seu descarte é fortemente controlado pela Vigilância Sanitária, pois representa efluente de grande impacto ambiental. Porém, estes materiais residuais de alta acidez podem ser aproveitados para a produção de biodiesel por meio da sua esterificação, cujo produto corresponde à mesma mistura de ésteres monoalquílicos produzida a partir da transesterificação de óleos neutros. Naturalmente, a qualidade do biodiesel obtido depende do histórico desses óleos de descarte, pois impurezas adquiridas na cocção de alimentos podem apresentar forte influência sobre a eficiência do processo e sobre a toxicidade de suas emissões. Óleos com um alto teor de água e ácidos graxos livres são usualmente difíceis de serem reciclados, pois exigem etapas de purificação que implicam no encarecimento produto final (biodiesel). Ainda assim, o uso de óleos de descarte como matéria-prima pode ser interessante sob os pontos de vista ambiental e econômico, pois está relacionado ao aproveitamento de um resíduo que é constantemente descartado diretamente no esgoto doméstico ou utilizado em processos (semi)industriais não regulamentados.

Como alternativas de menor valor agregado, também devem ser incorporadas aos óleos de frituras as borras de refino e os diferentes tipos de gordura animal oriundos de abatedouros de aves, atividades frigoríficas e unidades de tratamento de esgotos. Tais óleos residuais, a exemplo dos óleos de fritura, também apresentam alta

acidez e, como tal, poderão exigir etapas adicionais de purificação ou tecnologias alternativas de produção para gerarem um biodiesel de boa qualidade.

As propriedades do biodiesel variam de acordo com a composição dos ácidos graxos da matéria-prima. No entanto, o produto deve apresentar propriedades similares às do diesel de petróleo, podendo assim ser utilizado em motores do ciclo diesel sem que haja a necessidade de grandes ajustes no motor.²⁰ Assim, não é possível imaginar que o motor que deva ser adequado ao (bio)combustível, mas sim que a tecnologia de produção do (bio)combustível deva ser adequada às exigências estabelecidas pelas especificações do motor. Com desenvolvimentos tecnológicos que se revelam cada vez mais exigentes, principalmente no que tange às emissões e ao sistema de injeção, não é de se surpreender que toda e qualquer iniciativa séria em relação ao biodiesel deva ter no controle de qualidade o seu ponto mais crítico. Nesse sentido, a identificação de uma matéria-prima abundante, barata e de boas propriedades pode ser de importância absolutamente estratégica, algo que muitas vezes exigirá alterações tecnológicas importantes no processo de produção.

5. Tecnologias de produção de biodiesel

5.1. Produção de biodiesel por catálise homogênea

O termo biodiesel pode ser aplicado a qualquer combustível de origem renovável adequado ao uso em motores do ciclo-diesel, entretanto, apenas a mistura de monoésteres graxos, que pode ser obtida a partir da modificação química de óleos vegetais ou gorduras animais, é regulamentada pela Resolução nº 45 da ANP,³⁰ cujos parâmetros encontram-se apresentados e discutidos na seção 6 deste artigo. Esses monoésteres

graxos podem ser produzidos utilizando-se processos de transesterificação, esterificação ou interesterificação. É possível ainda o uso de processos híbridos, normalmente destinados a matérias-primas de maior complexidade, como a esterificação e transesterificação simultâneas, a esterificação seguida por transesterificação e a hidroesterificação. Naturalmente, cada processo tem virtudes e limitações e uma delas é a sensibilidade à qualidade da matéria-prima, que pode levar a sérios problemas de processamento na usina.³¹

A transesterificação em meio alcalino homogêneo é o processo mais utilizado na indústria para produção do biodiesel. Neste método, um mol de triacilglicerídeo reage com três mols de um álcool de cadeia curta para produzir três mols de monoésteres graxos e um mol glicerina (principal coproduto) (Figura 6). O nucleófilo da reação é o íon alcóxido, comumente produzido *in situ* mediante o uso de bases de Brønsted-Lowry, como os hidróxidos de metais alcalinos. Para cada mol de íons alcóxido gerado *in situ*, um mol de água também é produzido. A água provoca a hidrólise de ésteres e diminui o rendimento do processo. Sendo assim, sempre que possível, a adição direta de íons alcóxido no meio de reação deve ser considerada.³²

O ataque nucleófilo ao carbono carbonílico do triacilglicerídeo (eletrofílico) gera um intermediário tetraédrico (Figura 6). A reação no sentido direto mostra que o colapso deste intermediário produz uma molécula de monoéster graxo e a base conjugada de um diacilglicerídeo que após protonada dará origem ao próprio diacilglicerídeo. Esta sequência de reações é então repetida de modo que o diacilglicerídeo também é atacado pelo nucleófilo, dando origem a outra molécula de monoéster graxo e uma molécula monoacilglicerídeo que, ao reagir novamente pelo mesmo mecanismo, resulta em uma terceira molécula de monoéster graxo e uma molécula de glicerol. A análise do intermediário tetraédrico evidencia que esse é um processo de equilíbrio, pois o colapso

do intermediário no sentido direto ou inverso seria acompanhado da eliminação de íons alcóxido, ou seja, espécies de basicidade semelhantes. Para deslocar o equilíbrio no sentido de produção do biodiesel, é comum o uso de álcool em amplo excesso estequiométrico, sendo comuns razões molares (RM) de até 12:1.³¹

O metanol é o álcool mais utilizado para produção do biodiesel no Brasil e no mundo. Vários fatores contribuem para essa escolha. O custo do metanol no mercado internacional é menor que o do etanol. Conforme observado no mecanismo de transesterificação em meio alcalino (Figura 6), a base conjugada do álcool utilizado como agente de transesterificação é o nucleófilo da reação e, por ser pouco volumoso, o íon

metóxido é um bom nucleófilo para reagir com o carbono eletrofílico. Além disso, a temperatura de ebulição do metanol é relativamente baixa (~65 °C), o que facilita a recuperação do excesso por processos de destilação. Por outro lado, o etanol gera um nucleófilo com maior obstrução estérica, dificultando sensivelmente a reação. Embora a temperatura de ebulição do etanol (~78 °C) seja apenas ligeiramente superior à do metanol, a recuperação do excesso é dificultada pela formação de azeotrópos, fenômeno não observado quando do uso do metanol como agente de transesterificação. Assim, apesar de o etanol ter preço competitivo no Brasil, o metanol ainda é o álcool mais utilizado para produção do biodiesel no país.³¹⁻³³

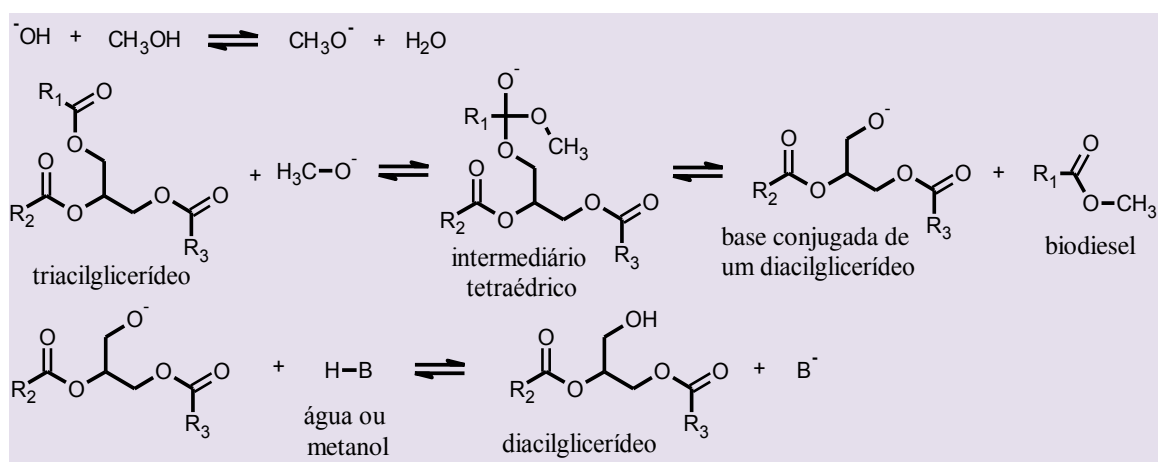


Figura 6. Transesterificação de triacilglicerídeos com metanol em meio alcalino. R₁, R₂ e R₃ representam grupamentos alquila. H-B é uma molécula de água ou metanol

Estudos demonstraram que a etanolise do óleo de soja pode ser conduzida a 30 °C com RM 12:1 e 0,3 % de NaOH. Nessas condições cerca de 80 % de conversão em monoésteres graxos é atingida nos primeiros 20 min de reação; porém, é comum que o material permaneça no reator por mais tempo, a fim de maximizar os rendimentos da reação. Usualmente, a transesterificação em meio alcalino homogêneo, seja com o uso de etanol ou metanol, pode ser conduzida em temperaturas superiores a 40 °C. Porém, o

emprego de temperaturas mais elevadas pode favorecer não somente a reação de transesterificação como também reações paralelas indesejáveis.^{34,35}

Outro parâmetro relevante a ser considerado na alcoólise em meio alcalino é a quantidade percentual de base de Brønsted-Lowry utilizada. O hidróxido de sódio é empregado em quantidades que variam de 0,3 a 1,0 %, sempre medido em relação à massa de triacilglicerídeo empregada (óleo vegetal ou gordura animal). Conforme já

discutido, a função do NaOH é a de gerar íons alcóxido *in situ*, porém, observa-se ao final do processo que o NaOH converte parte da matéria-prima em sais de ácidos graxos (sabões) que são de difícil remoção nos processos subsequentes de purificação dos monoésteres. Além disso, deve-se ressaltar que existe uma relação direta entre a quantidade de base utilizada e a quantidade de sabão produzida no processo. Amostras obtidas da etanolise do óleo de soja em reações conduzidas por 1 h, com RM 12:1 e 30 °C, mostram que: (a) o uso de 0,3 % de NaOH resultou em 2400 ppm de sabão e, (b) o uso de 1,0 % de NaOH resultou em 8220 ppm de sabão. Assim, esses resultados sugerem que o uso de NaOH deve ser restrito ao mínimo.³⁴

A quantidade de sabão produzida também é influenciada pelo teor de ácidos graxos livres da matéria-prima. Estes reagem preferencialmente com íon hidróxido, levando à formação de sabões e evitando a formação de íons alcóxido, que são os nucleófilos essenciais à reação. Por isso, conhecer previamente a acidez da matéria-

prima é muito importante para se estabelecer as condições de reação. Como regra geral, quando a acidez é inferior a 1 %, o material graxo pode ser submetido ao processamento por transesterificação em meio alcalino. Em muitas situações, quando a acidez de Brønsted-Lowry é ligeiramente elevada, pode-se fazer a opção por adição de um leve excesso de NaOH. Assim, pode-se garantir a formação da quantidade mínima necessária de íons alcóxido no meio de reação.^{32,36}

Em materiais graxos cujo teor de ácidos graxos livres é superior a 1 %, a transesterificação em meio alcalino deixa de ser atrativa, afinal, além dos problemas associados à purificação do produto pela produção de grandes quantidades de sabão, parte da matéria-prima não é utilizada para produzir monoésteres graxos, sendo assim desprezada. Para este tipo de matéria-prima pode-se considerar o uso de ácidos de Brønsted-Lowry como catalisadores, que além de evitarem a formação de sabões, são ativos em reações de esterificação (Figura 7) e transesterificação (Figura 8).^{31,37,38}

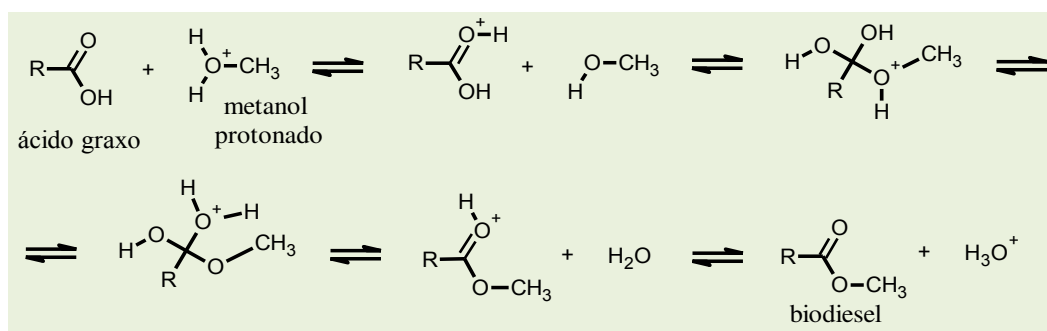


Figura 7. Mecanismo de esterificação de ácidos graxos com metanol. R representa os grupamentos alquila

Ácidos carboxílicos e ésteres possuem carbonos carbonílicos com caráter eletrofílico pouco acentuado. Além disso, álcoois são nucleófilos pobres, de modo que as cinéticas de esterificação e transesterificação não são favorecidas na ausência de um catalisador. Quando ácidos de Brønsted-Lowry, como o H_2SO_4 ou HCl , são adicionados ao meio de reação, o oxigênio carbonílico é protonado, aumentando assim o caráter eletrofílico do

carbono carbonílico e facilitando o ataque nucleofílico do álcool em ambos os casos. O meio ácido proporciona ainda um bom grupo abandonador para ambos os processos; água na esterificação (Figura 7) e álcool na transesterificação (Figura 8).³¹ Os ácidos graxos de *tall oil* são exemplo de matéria-prima composta essencialmente por ácidos graxos livres que podem ser convertidos em monoésteres por um processo de

esterificação. A esterificação metílica atinge uma condição próxima do equilíbrio químico após 1 h a 60 °C, quando se utiliza RM 8:1 e

0,17 % de H₂SO₄ em relação à massa de ácidos graxos.³⁹

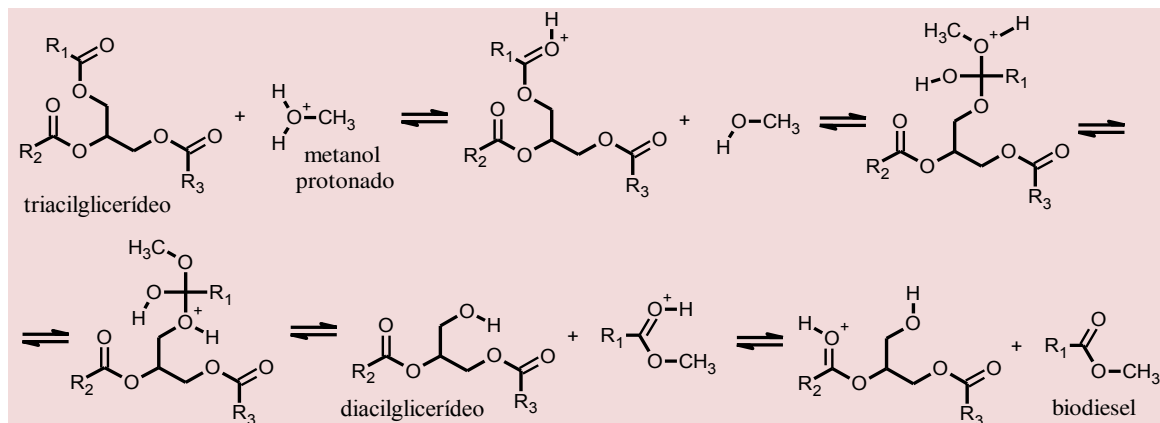


Figura 8. Transesterificação de triacilglicerídeos com metanol em meio ácido. R₁, R₂ e R₃ representam grupamentos alquila

Quando comparada ao meio alcalino, a transesterificação em meio ácido requer condições mais enérgicas. A reação em meio ácido usualmente é conduzida em temperaturas próximas à temperatura de ebulição do álcool utilizado como agente de transesterificação. O processo requer o uso de tempos de reação prolongados, normalmente por pelo menos 3 h. A quantidade de álcool utilizada também é maior em relação ao processo alcalino, não sendo incomuns o uso de RM tão elevadas quanto 30:1. Mesmo com estas limitações a reação em meio ácido possibilita a obtenção de elevadas conversões em monoésteres graxos, sendo vantajosa para o processamento de matérias-primas cuja acidez elevada impossibilita a reação em meio alcalino. A cinética de esterificação de ácidos graxos é mais favorecida que a cinética de transesterificação em meio ácido. Sendo assim, quando se utiliza materiais graxos de elevada acidez na alcoólise em meio ácido, duas reações distintas são executadas simultaneamente: os ácidos graxos são esterificados e os triacilglicerídeos são transesterificados, sendo obtidos monoésteres graxos em ambas as reações. Desta forma, evita-se a perda de parte da

matéria-prima na forma de sabão.³⁸

Ao invés da opção pelo processo supracitado de esterificação e transesterificação simultâneas, pode-se optar por um processo em duas etapas em que os ácidos graxos são previamente esterificados, levando a uma mistura de monoésteres graxos e triacilglicerídeos. Em seguida, o material passa por uma purificação prévia e então é submetido a um processo de transesterificação em meio alcalino. O processamento em duas etapas aproveita o fato de que a cinética de esterificação é favorecida, ao mesmo tempo que evita as condições mais severas, necessárias para a alcoólise em meio ácido.³¹

A escolha da matéria-prima é um dos fatores que mais contribuem na composição do custo final do biodiesel. Sendo assim, é relevante desenvolver processos que possibilitem o aproveitamento de matérias-primas de elevada acidez e alto teor de água, que comumente possuem menor valor agregado. Entre os exemplos de matérias-primas que se enquadram nesta classificação se pode citar as borras de ácidos graxos obtidas como subprodutos no processamento de óleos vegetais, os óleos

utilizados na fritura de alimentos e os materiais graxos captados em caixas de gorduras. Porém, a presença de água é uma limitação comum a todos os processos supracitados, pois a água provoca a hidrólise de ésteres e diminui o rendimento da reação.

Ao invés de submeter a matéria-prima a etapas de purificação, de modo a possibilitar o processamento por uma das rotas tecnológicas supracitadas, pode-se optar por um processo de hidroesterificação, em que a acidez da matéria-prima e a contaminação por água não são relevantes. A hidroesterificação possui duas etapas principais. A primeira é a hidrólise de acilglicerídeos em ácidos graxos e glicerina, seguida da esterificação dos ácidos graxos produzidos.⁴⁰

A hidroesterificação apresenta outras vantagens em relação à alcoólise em meio alcalino, além da possibilidade de processamento de materiais graxos de menor valor agregado. Conforme já discutido, a transesterificação é uma reação de equilíbrio, de modo que mesmo após incessantes etapas de purificação, sempre há uma pequena quantidade acilglicerídeos remanescentes no biodiesel. Além disso, a contaminação por glicerol livre também é comum. A Resolução n° 45 da ANP é bastante severa no que diz respeito à limitação destes contaminantes no biodiesel, tendo estabelecido limites máximos de 0,02 %, 0,70 %, 0,20 % e 0,20 %, para glicerol livre, mono-, di- e triacilglicerídeo, respectivamente. O biodiesel produzido por hidroesterificação, além de não apresentar tais contaminantes, possibilita a obtenção de glicerol com elevado grau de pureza se comparado ao

processo tradicional, facilitando assim o seu aproveitamento em processos complementares.³¹

O estudo da viabilidade econômica do biodiesel deve considerar toda a cadeia de produção. O glicerol, principal coproduto em vários dos processos supracitados, é utilizado como matéria-prima em vários segmentos industriais.⁴¹ Porém, é justamente essa a principal limitação destes processos. O ideal não é apenas produzir o biodiesel e aproveitar o glicerol em processos complementares: o ideal é produzir o biodiesel e o glicerol, já quimicamente modificado, ou seja, sem a necessidade de processos complementares. Isto é possível quando se faz a opção pelo processo de interesterificação, em que os triacilglicerídeos reagem com acetato de metila (ou etila) levando à formação de biodiesel e triacetina (Figura 9),⁴² um líquido oleoso utilizado como plastificante do acetato de celulose contido nos filtros para cigarros, como acelerador de cura em resinas de autocurado da indústria da fundição, como agente fixador em perfumaria, como solvente para especialidades químicas, como fungicida, na manufatura de cosméticos e também para o recobrimento de comprimidos de aplicação farmacêutica.^{43,44} Outros usos comuns são para a remoção do CO₂ do gás natural e para melhorar as propriedades de combustíveis como diesel e biodiesel, tais como o ponto de fluidez e o perfil de emissão de materiais particulados. Já foi demonstrado que a adição de apenas 1 % de triacetina no biodiesel oriundo do óleo de canola diminui em 9 °C o seu ponto de congelamento.⁴⁵

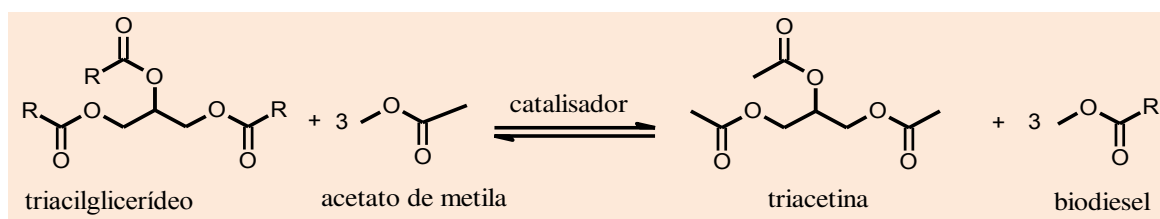


Figura 9. Reação de interesterificação do triacilglicerídeo com acetato de metila. “R” representa grupamentos alquila contendo em média de 18 a 22 carbonos

5.2. Produção de biodiesel por catálise heterogênea

A preparação de biodiesel envolve tomada de decisão que abrange diferentes áreas do conhecimento, por exemplo, escolha do processo tecnológico adequado, custos de produção, dentre outras. No entanto, a escolha do catalisador e da matéria-prima são decisões que necessitam grande reflexão visto que, como já discutido, certamente impactarão todo o processo e, portanto, devem ser realizadas com grande critério. De fato, a escolha do catalisador e a seleção da matéria-prima adequada desempenharão papéis significativos no custo total de produção do biodiesel.⁴⁶ Por esse motivo, observa-se nos últimos anos intensa atividade na academia brasileira e mundial no sentido de se buscar novas rotas catalíticas para a produção desse biocombustível. Essas rotas frequentemente envolvem catalisadores de fase homogênea, heterogênea ou catálise enzimática.

O emprego de catálise heterogênea frequentemente leva a reações de conversão da mistura de triacilglicerídeos em biodiesel muito mais lentas,⁴⁷ mas produz biodiesel de uma forma econômica muito mais viável, visto que o emprego de um sólido como catalisador de fase heterogênea oferece vantagens em relação ao de fase homogênea. Por exemplo, os sólidos catalíticos para o processo heterogêneo podem ser idealizados para serem facilmente separados e reutilizados, sendo essa a grande vantagem desse processo catalítico quando perdas mássicas não são observadas em cada ciclo. Além disso, sólidos para processos catalíticos heterogêneos podem ser idealizados e preparados para serem tolerantes a altos teores de ácidos graxos na matéria prima e também a algum teor de água, dependendo da sua composição.

De forma geral, catalisadores sólidos para processos heterogêneos podem ser agrupados em catalisadores de caráter ácido e de caráter básico.⁴⁸ Um catalisador ácido

apresenta a vantagem de poder ser utilizado tanto para esterificação quanto para transesterificação. Em particular, catalisadores ácidos de Brønsted são ativos principalmente em reações de esterificação, enquanto que catalisadores ácidos de Lewis são mais ativos em reações de transesterificação.⁴⁹ Um catalisador básico, por outro lado, requer menor quantidade de sólido catalítico para a reação de transesterificação, mas não é adequado a reações catalíticas de esterificação.

Frequentemente, os resultados catalíticos obtidos na catálise heterogênea são inferiores aos observados na catálise homogênea. Esse fato pode ser atribuído a dificuldades inerentes ao emprego de catalisadores sólidos como, por exemplo, contato entre os reagentes e a espécie catalítica, transferência de massa e formação de fases, dentre outras. O emprego de diferentes estratégias visando minimizar esses problemas tem sido propostas pela academia como, por exemplo, o emprego de co-solventes para minimizar a formação de fases (por exemplo, o hexano facilita a solubilização do óleo no meio de reação), o uso de sólidos catalíticos com grande área superficial para promover maior interação entre reagentes e espécies catalíticas, o uso de sólidos macro e mesoporosos em lugar de microporosos a fim de evitar problemas de transferência de massa e de difusão, dentre outras.^{50,51} Apesar desses e de outros problemas encontrados com o emprego de catalisadores de fase heterogênea, a possibilidade do reuso em vários ciclos catalíticos por meio da recuperação e fácil reativação, sem que sejam envolvidos processos onerosos (alta temperatura) e ambientalmente custosos (processos de lavagem do sólido catalítico com diferentes solventes, gerando passivos ambientais de difícil tratamento), torna o processo heterogêneo muito atrativo e, portanto intensamente pesquisado.

Sólidos para a catálise heterogênea podem ser idealizados e preparados por diferentes estratégias: (a) preparação de

materiais a partir do aproveitamento de resíduos de diferentes procedências;⁵² (b) preparação ou uso *in natura* de materiais derivados da biomassa ou de recursos naturais renováveis, tais como conchas, casca de ovo, cinzas, rochas, etc.;⁵³ (c) imobilização de espécies ácidas ou básicas de comprovada atividade catalítica em meio homogêneo, em suportes sólidos inertes (ou não) via adsorção, ligação covalente ou eletrostática, visando à recuperação e reuso do catalisador; e (d) preparação de novos sólidos catalíticos com propriedades adequadas ao processo.

Um grande número de sólidos para a catálise heterogênea, com características ácidas ou básicas, pode ser encontrado na literatura e seus usos vêm sendo relatados pela academia como catalisadores promissores para a produção de biodiesel via processos heterogêneos. Dentre eles, figuram óxidos de metais alcalinos e alcalino-terrosos e compostos derivados, por exemplo, pela sua imobilização em diferentes suportes,⁵⁴ óxidos de metais de transição e derivados,⁵⁵ óxidos de metal mistos e derivados,⁵⁶ resinas de troca iônica,⁵⁷ óxidos sulfatados,⁴⁷ sólidos catalíticos à base de carbono,⁵⁸ sólidos baseados em elementos do grupo do boro⁵⁹ e sólidos obtidos por reaproveitamento de resíduos,⁶⁰ dentre outros.

5.2.1. Catalisadores básicos

Essa classe de sólidos catalíticos pode atuar como base de Brønsted pela abstração de um próton do álcool empregado na reação de transesterificação e/ou como base de Lewis pela doação de um par de elétrons para o álcool, formando espécies aniônicas intermediárias (alcóxidos).⁶¹

Diferentes abordagens são encontradas na literatura quando se analisa sólidos catalíticos com características básicas para reações de transesterificação. Observa-se o emprego *in natura* de óxidos de metais diversos, tais como metais alcalinos e alcalinos terrosos,⁶² óxidos metálicos

imobilizados em óxidos diversos⁶³ como sílica, alumina e zircônia como, por exemplo, os sólidos K/ γ -Al₂O₃⁶⁴ e CaO e MgO suportados em Al₂O₃,⁶⁵ além de zeólitas básicas⁶⁶ e, mais recentemente, partículas magnéticas.⁶⁷ Tais abordagens visam potencializar o caráter básico do óxido do metal (seja pela sua imobilização nesses oxo-suportes ou pela calcinação a diferentes temperaturas) e facilitar a sua recuperação para reuso.

Dentre os óxidos de metais alcalinos terrosos, os de magnésio e os de cálcio são os mais estudados. O CaO é uma base de Brønsted mais forte que o MgO e por esse motivo apresenta bons resultados catalíticos de transesterificação. Além disso, o MgO é menos solúvel em álcoois do que o CaO, o que certamente dificulta sua ação catalítica. Por outro lado, a força como base do MgO pode ser aumentada por meio da calcinação em temperatura moderada, aumentando assim a sua eficiência catalítica, através da diminuição do teor de carbonatos e decomposição de hidróxidos, ambos presentes na superfície do material. Por exemplo, Yacob e colaboradores⁶⁸ prepararam MgO nanoestruturado (partículas de cerca de 10 nm) a partir da calcinação de Mg(OH)₂ em diferentes temperaturas. Os autores observaram aumento significativo na conversão de óleo de palma em ésteres metílicos usando MgO como catalisador, sendo que esses valores de conversão se mostraram dependentes da temperatura de obtenção do óxido. Os melhores valores de conversão foram obtidos em temperatura de 600 °C (51 %), que foram muito superiores ao MgO comercial (3,5 %).

Di Serio e colaboradores⁴⁹ e outros autores⁶⁹ investigaram também o uso de MgO. Foi observado que esse óxido é um bom catalisador particularmente em condições supercríticas,⁷⁰ usando alta razão molar álcool:óleo (39:1) e temperaturas de 300 °C. Nessas condições, 91 % do óleo de soja foi convertido aos ésteres correspondentes empregando metanol como reagente.

O CaO, como mencionado, é o sólido

mais explorado dentre os óxidos de metais alcalinos terrosos como catalisador básico de reações de transesterificação. Peterson e colaboradores⁷¹ foram pioneiros na investigação de diferentes sólidos baseados em CaO para catálise heterogênea em reações de transesterificação metílica do óleo de colza. Além deste, outros trabalhos⁷¹ relatam o emprego desse óxido seja *in natura*, nanocristalino ou imobilizado, ou ainda composto com outros materiais como alumina, ZnO, sílica, magnetita, MgO e KF.⁶⁵

Os resultados catalíticos do CaO na transesterificação metílica do óleo de soja sugerem que a atividade desse óxido depende de suas propriedades texturais e do tamanho do cristal. Por exemplo, Reddy e colaboradores⁷² observaram que, quando o CaO comercial de baixa área superficial (1 m²/g) e tamanho de cristal da ordem de 43 nm foi utilizado como catalisador, conversões de somente 2 % foram obtidas, enquanto que o sólido nanocristalino (tamanho do cristal médio de 20 nm e área superficial específica de 90 m²/g) atingiu conversões próximas a 100% na temperatura ambiente, depois 12 h de reação. Esses efeitos são mais provavelmente associados ao grau de carbonatação e/ou hidratação dos materiais do que ao tamanho de partículas propriamente dito.

López Granados e colaboradores⁷³ observaram que, ao pré-ativar o CaO por tratamento térmico (700 °C), o catalisador apresenta melhor rendimento catalítico na transesterificação de triacilglicerídeos com metanol. Acredita-se que o tratamento térmico remove carbonatos e hidróxidos que passavam a superfície do óxido. Estes autores também relataram que, após tratamento térmico, o sólido pode ser reutilizado. No entanto, durante a reação catalítica, ocorre uma pequena dissolução do sólido. Sendo assim, o rendimento da reação também foi devido a uma parcela de catálise homogênea.

5.2.2. Catalisadores lamelares

Hidróxidos duplos lamelares (HDL) e seus óxidos nanoestruturados, gerados pela calcinação dos HDL em temperaturas controladas e, menos frequentemente, os hidroxissais lamelares (HSL), são também utilizados como catalisadores básicos em reações de transesterificação de óleos vegetais e gorduras animais com álcoois de cadeia curta.⁷⁴ As estruturas dos HDLs e HSL são consideradas como derivadas da estrutura à Brucita, a qual pertence a um grupo de hidróxidos simples, comum para os hidróxidos de cálcio, manganês (II), ferro (II), cobalto (II) e níquel (II).

A estrutura semelhante à da brucita pode sofrer mudanças em sua composição, com alterações sutis na sua estrutura. Isso pode ocorrer quando um metal trivalente (M³⁺) substitui isomorficamente alguns dos cátions M²⁺, gerando um excesso de carga nas lamelas que são compensadas pela presença de ânions hidratados interlamelares, dando origem a hidróxidos duplos lamelares (HDL) que possuem a seguinte formulação genérica: $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2]^{x+}(A^{n-})_{x/n}\cdot yH_2O$, onde M²⁺ pode ser Mg, Fe, Co, Cu, Ni ou Zn; M³⁺ pode ser Al, Cr, Ga, In, Mn ou Fe e Aⁿ⁻ é o ânion hidratado de carga n-, com x variando normalmente entre 0,2 e 0,5, o que representa razões molares M²⁺:M³⁺ entre 5:1 a 2:1.

Além da substituição isomórfica dos cátions em estruturas do tipo Brucita, também é possível que uma fração dos sítios correspondentes às hidroxilas seja ocupada por outros ânions ou por moléculas de água, o que exigiria a presença dos contra-íons na segunda esfera de coordenação para estabilizar as cargas das lamelas que alocam os cátions. O resultado desta modificação é um hidroxissal lamelar (HSL), de composição genérica $M^{2+}(OH)_{2-x}(A^{n-})_{x/n}\cdot yH_2O$; onde M²⁺ é o cátion metálico (por exemplo, Ni²⁺, Zn²⁺, Ca²⁺, Cd²⁺, Co²⁺ e Cu²⁺) e A é o ânion de carga n-, denominado de contra-íon, tendo como exemplos os íons cloreto, nitrato, sulfato e

acetato.⁷⁵

Os hidroxissais também podem conter dois tipos de cátions divalentes nos sítios octaédricos. O composto resultante é chamado de hidroxissal duplo lamelar (HSDL) e a sua composição é descrita pela fórmula $M^a_{1-x}M^b_x(OH)_{2-x}(A^{n-})_{x/n} \cdot yH_2O$, onde M^a e M^b são cátions divalentes e A é o contra-íon de carga negativa.

O processo de intercalação de íons de interesse catalítico é pouco explorado porque o ânion é relativamente inacessível aos reagentes, sendo desta forma não interessante do ponto de vista de catálise a não ser que após a intercalação, os cristais possam ser delaminados/esfoliados para expor o ânion cataliticamente ativo. O processo de imobilização superficial se restringe basicamente a ânions de grande volume que possuem cargas não passíveis de serem neutralizadas pelas lamelas, cuja localização e densidade são especificadas pela razão molar $M^{+2}:M^{+3}$ da fórmula genérica.⁷⁵ As estruturas dos HSL são mais complexas e dependem do cátion presente na lamela, bem como do contra-íon interlamelar; por esta razão, estas não serão apresentadas no presente artigo.

O uso de HDLs e HSLs como catalisadores em reações de transesterificação é bastante restrita; porém, esses materiais são importantes devido a suas características básicas (estruturas hidroxiladas), potencial de atividade catalítica dos cátions presentes nas lamelas e possibilidade de alocação de espécies ativas no espaço interlamelar. Além dessas possibilidades, a calcinação dos HDLs à temperaturas entre 300 e 600 °C produz óxidos nanoestruturados que possuem importantes propriedades catalíticas como alta área superficial e basicidade de Lewis. É importante não calcinar os materiais em

temperaturas muito altas para evitar a formação de compostos ternários (espinélios – $M^{+2}M^{+3}_2O_4$) e preservar a capacidade dos materiais de se reconstruir, fenômeno conhecido com efeito memória. Esse efeito, que não corre com todos os HDLs, consiste na regeneração da estrutura do HDL quando os óxidos nanoestruturas são colocados em contato com uma solução do ânion de interesse ou com vapor de água; nesse último caso, o HDL contendo íons carbonato é regenerada.

Estudos envolvendo os HDLs conforme sintetizados⁷⁶⁻⁸⁰ e seus óxidos nanoestruturados são bastante frequentes na literatura. Porém, na maioria dos casos, os artigos descrevem a sua atividade catalítica sem mostrar a caracterização completa dos materiais recuperados após um ou mais ciclos de reação. Recentemente observou-se óxidos (Ex.: CaO, ZnO), quando utilizados como catalisadores de transesterificação de óleos e gorduras se transformam *in situ* no respectivos glicerolatos lamelares,⁸¹⁻⁸⁵ os quais são isolados após a reação. Considerando que o processo de calcinação de HDL e HSL gera óxidos nanoestruturados que têm aplicação como catalisadores, é bastante provável que a conversão aos glicerolatos também ocorra para os HDLs e HSLs calcinados.

Existem relatos na literatura de que óxidos, HDLs ou HSLs na presença de ácidos carboxílicos geram carboxilatos lamelares que podem ser recuperados após o término da reação (o mesmo se aplica a óleos ácidos), sendo esses últimos, produzidos *in situ*, os verdadeiros responsáveis pela atividade catalítica observada.⁸⁶⁻⁸⁹ A Figura 10 apresenta um esquema simplificado sobre a origem desses materiais.

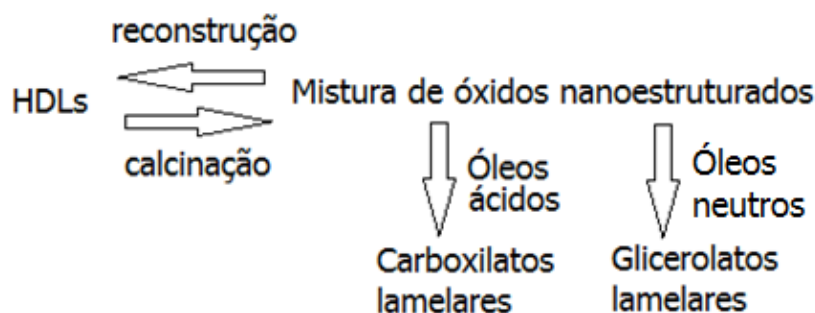
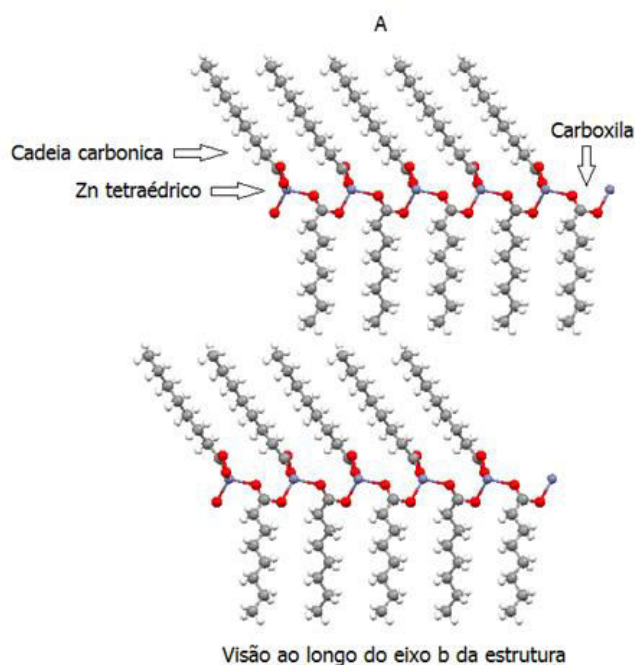


Figura 10. Obtenção dos óxidos nanoestruturados pela calcinação dos HDLs, possível efeito memória e possível formação de derivados desses óxidos após reações de transesterificação

A Figura 11 mostra a estrutura do octanoato de zinco (A) e do monoglicerolato de zinco (B), um dos possíveis produtos da reação de ZnO com óleo de soja refinado. Observa-se no octanoato de zinco (e provavelmente em todos os carboxilatos lamelares) que o metal ocupa o centro de um tetraedro regular, o qual está coordenando com dois grupos carboxilato de diferentes cadeias carbônicas em forma de ponte entre os centros metálicos. Todas as cadeias

carbônicas saturadas ligadas ao átomo de zinco se encontram em conformação *all-trans* (Figura 11A). No monoglicerolato de zinco, o zinco encontra-se pentacoordenado, possuindo uma geometria próxima de uma bipirâmide de base triangular. Cada zinco é coordenado a um oxigênio de um glicerolato, formando um anel de cinco membros onde o oxigênio forma uma ponte, conectando dois átomos de zinco conforme pode ser visto na Figura 11B.



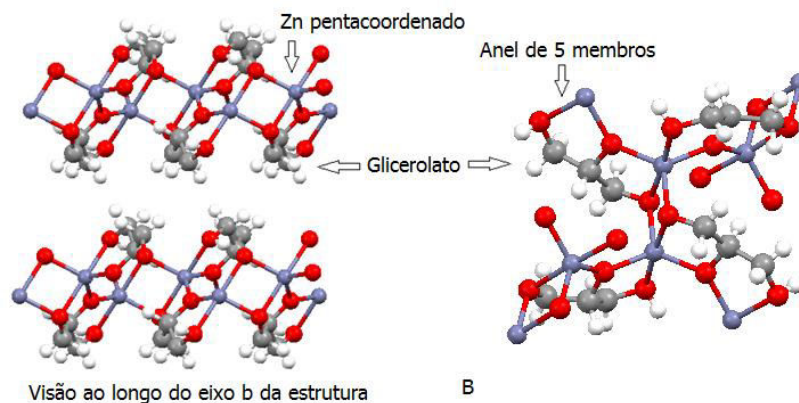


Figura 11. Estrutura do octanoato de zinco (A) e do monoglicerato de zinco (B)^{90,91}

Para que se possa fazer uma análise completa dos HDLs ou HSLs e seus derivados obtidos por calcinação, é necessária uma caracterização completa desses materiais após o uso, pois somente desta forma se pode afirmar ou não se o catalisador é regenerado intacto após o uso ou transformado *in situ* em outra forma de alta atividade catalítica.

5.2.3. Catalisadores ácidos

A pesquisa do emprego de sólidos contendo sítios ácidos de Lewis e/ou de Brønsted avançou muito nas últimas duas décadas. O uso de catalisadores ácidos para a produção de biodiesel apresenta inúmeras vantagens com relação aos básicos sendo a principal poder ser utilizado em catálise empregando matérias-primas de alto conteúdo de ácidos graxos livres. Como já enfatizado, o emprego desse tipo de sólido catalítico pode promover reações simultâneas ou não de esterificação e transesterificação. Nesse sentido, diferentes sólidos ácidos já foram investigados.^{49,92,93}

Os sólidos zircônia tungstatada/alumina, zircônia sulfatada/alumina e óxido de titânio sulfatado foram usados por Furuta e colaboradores⁹⁴ na transesterificação de óleo de soja com metanol (entre 200 e 300 °C) e também na esterificação do ácido octanóico com o mesmo álcool (entre 175 e 200 °C). Dentre os sólidos investigados, a zirconia

tungstatada/alumina mostrou-se eficiente para os dois processos catalíticos. Além deste, outros sólidos também foram empregados nesses dois processos catalíticos como, por exemplo, TiO₂/ZrO₂ e Al₂O₃/ZrO₂, ZrO₂/Al₂O₃, ZnO, ZrO₂, FeSO₄, acetato de zinco, ZnO puro ou suportado em alumina, TiO₂/SiO₂, empregando óleos puros ou com alto teor de ácidos graxos livres como os de soja, palma, colza e coco.⁵¹ Uma vantagem adicional do emprego de sólidos catalíticos com sítios ácidos é a redução de problemas de corrosão inerentes ao emprego de catalisadores ácidos em catálise homogênea.

Tanto na catálise homogênea quanto na heterogênea, ao se empregar um catalisador com sítios ácidos de Brønsted (Figura 12A), admite-se que o mecanismo da reação ocorra via protonação do grupo carbonila, aumentando a sua eletrofilicidade e tornando-o mais suscetível ao ataque nucleofílico do álcool⁵⁷. A formação de uma espécie mais eletrofílica também é proposta no mecanismo envolvendo catálise heterogênea onde a espécie catalítica possui sítios ácidos de Lewis (Figura 12B).⁹⁵ Nesse caso, o passo determinante da velocidade da reação depende da força dos sítios ácidos de Lewis do catalisador. Após a formação do complexo entre o ácido de Lewis e a carbonila (etapa 1), a ligação nucleofílica do álcool (etapa 2) e a formação do novo éster (etapa 3), o novo éster desorve do sítio ácido de Lewis (etapa 4) e o ciclo é reiniciado. Se a força dos sítios ácidos é elevada, a

dessorção do produto não é favorecida e a reação passa a ser mais lenta⁹⁵.

Recentemente, outros sólidos catalíticos com características ácidas têm sido preparados e empregados em reações de transesterificação. O sólido molibdato de sódio (Na_2MoO_4) *in natura*⁹⁶ foi utilizado como catalisador na reação de metanólise do óleo de soja. A reação de transesterificação ocorreu sob condições relativamente moderadas (3 a 8 h a 120 °C em pressão normal). A reação de transesterificação de triacilglicerídeos com metanol foi muito eficiente, com rendimentos elevados em ésteres metílicos da ordem de 95 %. O resultado pode ser atribuído à alta acidez de Lewis do complexo de molibdênio (VI) atuando sobre a ligação O-H do álcool,

levando a uma espécie intermediária com elevado caráter nucleofílico. O catalisador foi facilmente recuperado e depois de ser lavado mostrou a possibilidade de reuso em novos ciclos catalíticos com resultados similares à primeira reação.⁹⁶ Para minimizar pequenas perdas mássicas, o sólido de molibdato de sódio (Na_2MoO_4) foi também imobilizado em sílica gel preparada pelo processo sol-gel.⁹⁷ Semelhantemente ao molibdato de sódio, o sólido anidro de tungstato de sódio (Na_2WO_4) e sua forma heterogeneizada em sílica ($\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$) também foi utilizado na reação de metanólise empregando óleo de soja, apresentando rendimento em ésteres acima de 95 %. O sólido também foi recuperado e reutilizado por pelo menos 4 ciclos catalíticos.⁹⁸

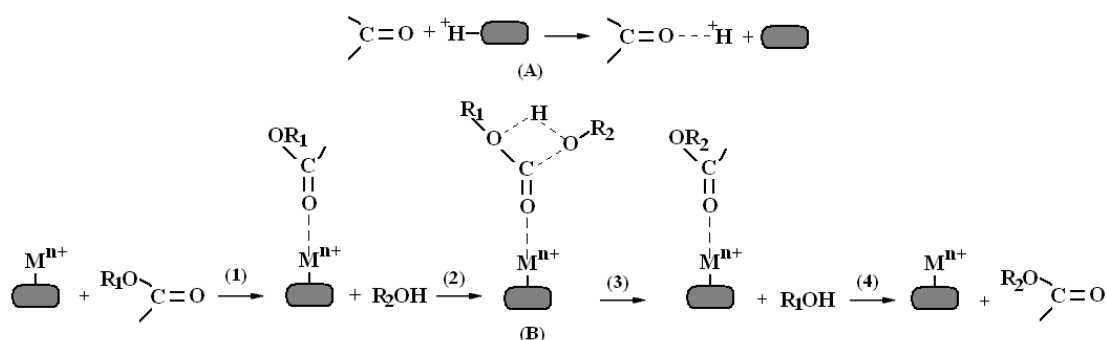


Figura 12. Representação esquemática ilustrativa de espécies envolvidas na reação de esterificação (A) e transesterificação (B) empregando sólidos catalíticos contendo sítios ácidos de Brønsted (A) e de Lewis (B)

A atividade de zircônia contendo óxido de tungstênio foi estudada recentemente por vários autores.^{99,100} Nesses trabalhos, uma série de sólidos contendo diferentes concentrações de óxido de tungstênio imobilizado em zircônia foi preparada pelo método de impregnação úmida. Os sólidos, após termicamente tratados em diferentes temperaturas, foram empregados na reação de esterificação de ácido palmítico. Foi observado que a acidez dos sólidos aumentou com o aumento do conteúdo de espécies de tungstênio e conseqüentemente resultaram em melhores rendimentos em ésteres. A calcinação dos sólidos a 800 °C

mostrou ser eficiente para se obter maior quantidade de sítios ácidos. A atividade catalítica foi atribuída à formação de espécies poliméricas de tungstênio na superfície da zircônia, gerando sítios ácidos de Brønsted cataliticamente ativos.

5.3. Produção de biodiesel por catálise enzimática

Processos de catálise enzimática para síntese do biodiesel apareceram na década de 1990 como uma resposta aos aspectos de

desvantagem da catálise alcalina homogênea tradicionalmente utilizada na indústria, principalmente pela perspectiva de utilização de materiais de partida com altos teores de água e de ácidos graxos livres e o apelo ambiental decorrente da utilização de processos mais brandos. As lipases, classificadas como triacilglicerídeo hidrolases (EC 3.1.1.3), catalisam reações de síntese de ésteres em meios onde o teor de água é restrito, como em solventes orgânicos, por serem relativamente estáveis e ativas nestes meios, características não comuns na maioria das outras classes de enzimas. A principal vantagem do processo enzimático de síntese do biodiesel é que o material de partida não precisa ser livre de umidade ou de ácidos graxos livres, tendo em vista que lipases podem catalisar reações de esterificação e de transesterificação, em presença de água, em um mesmo processo de síntese. Além disso, como não são formados sabões, a purificação do biodiesel é facilitada e o glicerol gerado como coproduto da reação de transesterificação pode ser recuperado com maior índice de pureza.¹⁰¹

A Tabela 3 mostra uma coletânea de artigos recentes sobre catálise enzimática para a síntese do biodiesel em escala laboratorial nos chamados “meios livres de solvente”, que são meios nos quais apenas os substratos compõem o meio de reação (metanol ou etanol e óleo/gordura ou ácido graxo). A vantagem da utilização desses meios livres de solventes está relacionada aos custos do processo, pois quando se utiliza um cossolvente, há a necessidade de introduzir uma etapa adicional para a sua recuperação. Entretanto, cossolventes hidrofóbicos ainda são geralmente utilizados para preservar a atividade enzimática ou para diminuir a viscosidade do meio, melhorando a transferência de massa associada a problemas difusionais dos substratos. Apesar disso, esforços têm sido feitos para a

utilização de biocatalisadores que sejam ativos e estáveis em meios livres de solventes.

Uma desvantagem alegada do processo enzimático de síntese do biodiesel é o longo tempo de reação para se atingir altas conversões, o que geraria uma baixa produtividade do processo. Entretanto, uma análise criteriosa da Tabela 4 mostra que, quando são utilizados reatores de leito fixo operados em modo contínuo e lipases imobilizadas comerciais, conversões elevadas podem ser obtidas (acima de 67 %) em tempos de residência que variam de 8 a 136 min. Para reatores de leito fixo ou de tanques agitados, operados em modo de batelada, são relatados tempos de 3 até 88 h. Comparando aos tempos médios da catálise química (cerca de 1 h), verifica-se que, no quesito produtividade, o processo enzimático pode se equiparar ao processo químico, dependendo do tipo do preparado enzimático, do tipo de biorreator e do modo de operação utilizado (Tabela 4).

Outro entrave para a plena implantação industrial do processo de catálise enzimática é o custo do biocatalisador, que é muito mais alto (cerca de USD 1000/kg) que as bases de metais alcalinos (USD 0,62/kg) utilizadas nos processos químicos. Assim sendo, inúmeros esforços têm sido feitos para tornar o processo enzimático economicamente viável e competitivo com o processo químico de síntese, tendo em vista as vantagens associadas aos processos enzimáticos. Neste sentido, a imobilização de lipases em suportes sólidos é uma das soluções propostas, pois permite a remoção do biocatalisador ao final do processo e sua reutilização por vários ciclos de reação, reduzindo assim os custos operacionais do processo. Como se pode observar na Tabela 4 (entradas 5,8-10, 12-20), diversos tipos de suportes têm sido propostos, como resinas, sílica e fibras e nanopartículas magnéticas.

Tabela 4. Estudos recentes sobre a síntese de ésteres alquílicos com lipases em sistemas livres de solvente

Tipo de reação	Fonte de lipases	Preparado enzimático/suporte	Matéria Graxa	Razão molar álcool:óleo	Conversão/tempo	Reator/modo ^e	Ref.	
ESTERIFICAÇÃO	1	<i>Rhizomucor miehei</i>	Sólido fermentado/torta de babaçu	AGLs ^a (óleo de macaúba)	Etanol 2:1	91 %/8 min	Leito Fixo/Contínuo	102
	2	<i>Rhizopus microsporus</i>	Sólido fermentado (BC + nutrientes) ^b	AGBS ^c	Etanol 10:1	86 %/48 h	Frascos agitados/Batelada	103
	3	<i>Rhizopus microsporus</i>	Sólido fermentado (BC + nutrientes) ^b	Ácido oleico	Etanol 10:1	98 %/48 h	Frascos agitados/Batelada	103
	4	<i>Rhizopus microsporus</i>	Sólido fermentado (BC + nutrientes) ^b	Óleo de milho	Etanol 3:1	68 %/72 h	Frascos agitados/Batelada	104
	5	<i>Aspergillus oryzae</i> (recombinante)	Espuma de poliuretano	AGLs ^a (óleos de palma e soja)	Metanol 1,5:1	90 a 93 %/10 h	Frascos agitados/Batelada	105
	6	<i>Burkholderia cepacia</i> LTEB11	Sólido fermentado (BC + FSG) ^d	AGBS ^c	Etanol 3:1	92 %/31 h	Leito Fixo/Batelada	106
	7	<i>Burkholderia cepacia</i> LTEB11	Sólido fermentado (BC + FSG) ^d	Ácido oleico	Etanol 3:1	82 %/88 h	Frascos agitados/Batelada	106
	8	<i>Candida antarctica</i> (Novozymes 435)	Resina aniônica macroporosa	AGLs ^a (óleo de soja)	Etanol 6:1	98 %/8 min	Leito Fixo/Contínuo	107
ESTERIFICAÇÃO	9	<i>Rhizomucor miehei</i> (Lipozyme RM IM)	Resina aniônica macroporosa	AGLs ^a (óleo de soja)	Etanol 6:1	50 %/8 min	Leito Fixo/Contínuo	107
	10	<i>Candida sp.</i>	Membrana têxtil	Ácido oleico	Etanol 1:1	83 %/24 h	Frascos agitados/Batelada	108
	11	<i>Serratia marcescens</i>	Células inteiras	AGLs ^a (caixa de gordura)	Metanol 4:1	92 %/72 h	Frascos agitados/Batelada	109
	12	<i>Yarrowia lipolytica</i>	Tecido não tecido	AGLs ^a (óleo de soja)	Etanol 1:1	85 %/3 h	Frascos agitados/Batelada	110

TRANSESTERIFICAÇÃO	13	<i>Burkholderia</i> sp.	Celite	Óleo de girassol	Metanol 4:1	67 %/60 min	Leito Fixo/Contínuo	111
	14	<i>Rhizomucor miehei</i> (Lipozyme RM IM)	Resina de troca iônica macroporosa	Óleo de pinhão manso	Metanol/ ni ^f	81 %/ni ⁶	Leito Fixo/Batelada	112
	15	<i>Aspergillus oryzae</i> recombinante	Espuma de poliuretano	Óleo de soja e canola	Metanol 4,2:1	96 %/14 h	Leito Fixo/Batelada	113
	16	<i>Burkholderia</i> sp	Partículas magnéticas	Óleo de oliva	Metanol 4:1	70 %/12 h	Frascos agitados/Batelada	114
	17	<i>Candida antarctica</i> (Novozymes 435)	Resina acrílica macroporosa	Rejeitos de óleo de cozinha	Etanol 6:1	89,5 %/24 h	Frascos agitados/Batelada	28
	18	<i>Candida antarctica</i> (Novozymes 435)	Resina acrílica macroporosa	Óleo de soja e canola	Metanol ni ^f	96 %/65 min	Leito Fixo/Contínuo	115
	19	<i>Pseudomonas cepacia</i>	Nanopartículas Fe ₃ O ₄	Óleo de soja	Metanol 4:1	88 %/136 min	Leito Fixo/Contínuo	116
	20	<i>Thermomyces lanuginosus</i>	Sílica porosa	Óleo de soja	Etanol 3:1	70 %/10 h	Frascos agitados/Batelada	117
	21	<i>Burkholderia cepacia</i> LTEB11	Sólido fermentado (BC + FSG) ^d	Óleo de soja	Etanol 3:1	95 %/46 h	Leito Fixo/Batelada	118
	22	<i>Rhizopus oryzae</i>	Partículas de biomassa	Óleo de soja	Metanol 1:1	90 %/72 h	Frascos agitados/Batelada	119

^aAGLs: Ácidos graxos livres; ^b(BC+ nutrientes): bagaço de cana e solução nutriente; ^cAGBS: Ácidos graxos da borra de soja; ^d(BC+FSG): bagaço de cana e farinha de semente de girassol; ^ePara as reações em modo contínuo, o tempo indicado corresponde ao tempo de residência; ^fni: não informado pelos autores. Fonte: Adaptado de Dias¹²⁰

Uma vantagem adicional da utilização de lipases imobilizadas é que a purificação do produto é mais simples. Além disso, a imobilização pode levar a um aumento de atividade e estabilidade de lipases nos meios de reação, já que estas podem ser parcialmente desnaturadas ou inibidas pela presença de álcool em excesso. Uma estratégia extensivamente utilizada para superar esse problema é a adição do álcool em etapas durante o processo, o que promove a manutenção da atividade enzimática, uma vez que o álcool é o substrato mais abundante no meio para deslocar a reação em direção à formação do produto.¹⁰⁶

Apesar das vantagens da utilização de lipases imobilizadas, o processo de imobilização também pode ser dispendioso e, assim, há a necessidade de se obter novos métodos e suportes de imobilização que sejam economicamente viáveis e que proporcionem atividade e estabilidade das lipases durante a síntese.

Dentre os novos métodos de produção de lipases imobilizadas para a síntese de *commodities* como o biodiesel estão a fermentação no estado sólido (FES) e a utilização do produto da fermentação – os sólidos fermentados secos contendo lipases naturalmente imobilizadas – diretamente no meio de reação. A fermentação no estado sólido é um método bem conhecido que é tradicionalmente utilizado na produção de alimentos de origem oriental, como produtos derivados da soja como o tofu e o molho de soja. Este processo se caracteriza pela quase ausência de água livre no meio de cultivo, pois o micro-organismo é inoculado sobre o substrato sólido e crescido em ambiente controlado de temperatura e umidade. Os substratos utilizados na FES são geralmente resíduos agroindustriais como bagaço de cana, farelo de trigo e cascas de cereais, enriquecidos ou não de nutrientes necessários para o crescimento do micro-organismo envolvido na produção de enzimas ou de outros metabólitos de interesse industrial. Assim sendo, a produção de

lipases por FES e a utilização de sólidos fermentados contendo lipases na síntese do biodiesel é um processo ambientalmente atrativo, pois, ao utilizar resíduos agroindustriais como suporte, reduz os custos de produção por dispensar as etapas de produção, purificação e imobilização da enzima.

Vários trabalhos têm sido publicados recentemente com a utilização de sólidos fermentados produzidos com bactérias e fungos, contendo lipases naturalmente imobilizadas, para a produção de biodiesel (Tabela 4, entradas 1-4, 6,7, 21). Neles, os sólidos fermentados são utilizados para catálise de reações de esterificação e transesterificação, em reatores de tanques agitados ou em reatores de leito fixo, empacotados com os sólidos fermentados.^{106,118} Embora promissora, esta técnica ainda depende do aumento da estabilidade e atividade das lipases contidas nos sólidos fermentados para eventuais aumentos da escala de produção.

Outra maneira de melhorar a competitividade da catálise enzimática consiste na utilização de técnicas relacionadas à *engenharia do meio*, que visa selecionar sistemas de reação adequados para maximizar a produção com perdas mínimas na atividade e na estabilidade das lipases. Sistemas de reação como meios livres de solventes ou em presença de solventes exógenos, já referidos acima, têm sido amplamente relatados na literatura. No entanto, outros sistemas como a catálise em fluidos supercríticos e em líquidos iônicos também têm sido amplamente estudados.¹²¹⁻¹²³ Entretanto, em nível industrial, os processos implantados utilizam prioritariamente sistemas livres de solventes com enzimas imobilizadas ou bifásicos, nos quais a fase aquosa contém a enzima solúvel não imobilizada.

Apesar do grande número de publicações existentes sobre a síntese enzimática do biodiesel em escala laboratorial, existem apenas alguns relatos do desenvolvimento e implantação de processos industriais.

Entretanto, o número de plantas-piloto e plantas industriais para a produção de biodiesel enzimático tem crescido significativamente nos últimos anos. Atualmente, são relatados processos industriais implantados em algumas empresas chinesas, como a *Hunan Rivers Bioengineering* e a *Hainabaichuan Biologic Engineering*, com capacidade de produção de 10.000 a 40.000 toneladas por ano via transesterificação de óleo residual de cozinha com o metanol, em processos catalisados pela lipase Novozymes 435.¹⁰¹ Nos Estados Unidos, a empresa Blue Sun Biodiesel (St. Joseph, MI) desenvolveu um processo de síntese de biodiesel por transesterificação enzimática com capacidade de 30.000 toneladas por ano com uma lipase comercial imobilizada, no qual é possível usar praticamente qualquer matéria-prima sem limite para o seu teor de ácidos graxos livres.¹²⁴

Processos bifásicos que utilizam lipases livres (não imobilizadas) também têm sido amplamente investigados. Em 2012, a empresa Piedmont Biofuels (Carolina do Norte, EUA)¹²⁵ desenvolveu uma nova tecnologia de síntese enzimática do biodiesel, na qual podem ser utilizados materiais de partida com elevados índices de acidez e lipases livres contidas na fase aquosa. Segundo a empresa, o processo também pode ser adaptado para lipases imobilizadas e, em ambos os casos, a enzima pode ser reutilizada por vários ciclos de reação.¹⁰¹

Em resumo, as desvantagens do processo químico convencional podem ser suplantadas com a introdução da rota enzimática de catálise do biodiesel. As vantagens deste processo são inúmeras, tais como o emprego de condições brandas de temperatura, a conversão de ácidos graxos livres e triacilglicerídeos em uma única etapa, as baixas razões molares (álcool: óleo) requeridas, a obtenção de produtos mais puros e processos mais limpos que dispensam as etapas de lavagem dos produtos, evitando assim a geração de efluentes tóxicos, e a sua consequente sustentabilidade ambiental. Entretanto,

ainda existem muitos desafios na implantação plena de processos industriais de síntese enzimática do biodiesel e para que ocorra um maior desenvolvimento na área, há necessidade de se ter enzimas robustas, com alta atividade e estabilidade em condições agressivas da produção de biodiesel. Isto pode ser atingido pelo isolamento de novos micro-organismos produtores de lipases, por técnicas de melhoramento das propriedades de lipases já existentes ou ainda pela produção de lipases recombinantes com altas atividades e estabilidades nos meios de reação.^{28,101,126-128}

5.4. Intensificação de processos

Os processos convencionais de esterificação e transesterificação podem ser intensificados através do uso de irradiação ultrassônica (sonicação) e de micro-ondas, que facilitam os fenômenos de transferência de massa e calor, aumentando a solubilidade e o contato efetivo entre reagentes e espécies catalíticas. Portanto, estas técnicas têm efeito sobre a cinética da reação, com pouca ou nenhuma consequência sobre o seu equilíbrio termodinâmico. Assim, processos não-catalíticos podem ser desenvolvidos, favorecendo as etapas de *downstream* e diminuindo o impacto ambiental de todo o processo de produção. Outra alternativa interessante dentro desta mesma linha é o uso de condições supercríticas, seja do álcool empregado na reação ou de um cossolvente agregado ao sistema, como o CO₂. Ressalte-se ainda o emprego de técnicas de intensificação que congregam as etapas de reação e separação, como é o caso da destilação reativa. Estas e outras técnicas têm sido investigadas em sistemas homogêneos e heterogêneos para otimizar rendimentos e melhorar a qualidade do produto final. No entanto, apesar de sua importância para o setor, tais abordagens não serão tratadas no presente artigo.

6. Propriedades combustíveis do biodiesel

As especificações impostas para um combustível estão associadas à sua capacidade de produção, ao bom desempenho dos motores e a aspectos ambientais, além de estarem relacionadas à saúde da população. A qualidade mínima é atingida obedecendo as especificações técnicas que são legalmente estabelecidas por lei para assegurar a uniformidade do produto desde a produção até o uso. No entanto, alterações nas características físico-químicas do combustível podem ocorrer durante o transporte até os postos finais de revenda devido à degradação natural, manuseio e/ou estocagem inadequados ou adulteração.¹²⁹ Dessa forma, estudos visando o acompanhamento e a melhoria da qualidade são muito importantes para garantir a eficiência do combustível, minimizando efeitos ambientais e seus possíveis danos à saúde humana.^{129,130}

O grupo de trabalho Interministerial, formado e coordenado pelo Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento (MAPA) em seu relatório de 2003, intitulado "Capacidade de Produção de Biodiesel", destaca que as especificações contidas em normas técnicas visam dois grupos de cuidados: aqueles que pertencem ao que se denomina padrão de identidade e aqueles que se denominam padrão de qualidade. As normas que direcionam para o padrão de qualidade dizem respeito ao uso do produto e as normas relacionadas ao padrão de identidade procuram assegurar que o produto não seja adulterado.

Conhecer as características do biodiesel produzido no Brasil é importante para o desenvolvimento de novas metodologias de análise, novas especificações e novos limites de qualidade, além da possibilidade de mapeamento das principais matérias-primas. Para Mittelbach,¹³² os parâmetros que são selecionados e estabelecidos para definir a qualidade do biodiesel podem ser divididos

em dois grupos. Um grupo contém parâmetros gerais que também são usados para combustíveis à base de óleos minerais e o outro grupo descreve a composição química e o grau de pureza dos ésteres metílicos de ácidos graxos.

Lôbo, Ferreira e Cruz,¹³³ separam os métodos analíticos em quatro grupos, definidos conforme os produtos e as fases envolvidas na produção do biodiesel, sendo estes para: determinação de contaminantes provenientes da matéria prima, avaliação do processo produtivo, avaliação das propriedades inerentes às estruturas moleculares e, finalmente, para o monitoramento da qualidade do biodiesel durante o processo de estocagem.

Com base nas proposições de Mittelbach¹³² e Lôbo, Ferreira e Cruz,¹³³ os parâmetros de qualidade do biodiesel podem ser classificados em três diferentes categorias. A primeira engloba os ensaios comumente utilizados no controle da qualidade de combustíveis e lubrificantes originados do petróleo. A segunda contém ensaios originalmente aplicados nas indústrias de óleos vegetais e a terceira envolve ensaios especificamente desenvolvidos para ésteres de ácidos graxos (biodiesel). A Tabela 5 descreve os ensaios pertencentes a cada uma destas categorias.

Em suma, enquanto um combustível diesel, os ésteres graxos de óleos ou gorduras de origem animal ou vegetal necessitam de algumas características técnicas que podem ser consideradas absolutamente imprescindíveis: a reação de conversão deve ser completa, acarretando ausência total de ácidos graxos remanescentes e o biocombustível deve ser de alta pureza, não contendo traços de glicerina, compostos não-glicéricos, catalisador residual ou do álcool excedente da reação. Portanto, é importante frisar que ésteres alquílicos de óleos e gorduras não poderão ser caracterizados como biodiesel se não forem capazes de atender integralmente aos parâmetros fixados pelas especificações, expressas em normas técnicas como a ASTM D6751

(American Standard Testing Methods, 2003), a DIN EN 14214 (Deutsches Institut für Normung, European Normalization, 2003) ou a Resolução N° 45 da ANP, que estabelece as propriedades exigidas para que esse produto seja aceito no mercado brasileiro (Tabelas 6 e 7).^{30,134} Discussões interessantes sobre a

composição de tabelas de especificação como esta podem ser encontradas na literatura especializada e, particularmente, em publicações específicas como o Manual de Biodiesel da American Oil Chemists' Society.⁵

Tabela 5. Parâmetros de qualidade aplicados em amostras de biodiesel

Categoria	Descrição	Ensaio
Categoria 1	Ensaio comuns no controle da qualidade de combustíveis fósseis	Aspecto visual Massa específica Ponto de fulgor Resíduo de carbono Cinzas sulfatadas Enxofre Viscosidade cinemática Cetano Acidez Água Corrosividade ao cobre Ponto de entupimento de filtro
Categoria 2	Ensaio utilizados no controle da qualidade de óleos vegetais	Índice de iodo Fósforo Estabilidade à oxidação
Categoria 3	Ensaio específicos para biodiesel	Teor de ésteres Glicerina livre e total Teor de mono, di e triacilglicerídeos Teor de álcool Teor de Na+K e Ca+Mg

Tabela 6. Especificações nacionais para o biodiesel no Brasil (Resolução N°. 45 da ANP de 25/08/2014 – DOU 26/08/2014)³⁰

Propriedades	Limites	Métodos
Ponto de fulgor (°C)	100 mín.	NBR14598; D93; EN/ISO3679
Viscosidade cinemática a 40 °C (mm ² /s)	3,0 a 6,0	NBR10441; D445; EN/ISO3104
Cinzas sulfatadas (% m/m)	0,02 máx.	NBR6294; D874; EN/ISO3987
Enxofre total (mg/kg)	10 máx.	NBR15867; D5453; EN/ISO20846/20884
Corrosividade ao cobre por 3h a 50 °C	No. 1 máx.	NBR14359; D130; EN/ISO2160
Teor de éster (% m/m)	96,5 mín.	NBR15764; EN14103
Número de cetano	Anotar	D613/6890; EN/ISO5165
Índice de acidez (mg KOH/g)	0,50 máx.	NBR14448; D664; EN14104
Glicerol livre (% m/m)	0,02 máx.	NBR15771/15908; D6584; EN14105/14106
Glicerol total (% m/m)	0,25 máx.	NBR15344/15908; D6584; EN14105

Fósforo (mg/kg)	10 máx.	NBR15553; D4951; EN14107/16294
Massa específica a 20°C (kg/m ³)	850 a 900	NBR7148/14065; D1298/4052; EN/ISO 3675/12815
Metanol e/ou etanol (% m/m)	0,20 máx.	NBR15343; EN14110
Índice de iodo (g/100g)	Anotar	EN14111
Monoacilglicerídeo (% m/m)	0,7 máx.	NBR15342/15344/15908; D6584; EN14105
Diacilglicerídeo (% m/m)	0,20 máx.	NBR15342/15344/15908; D6584; EN14105
Triacilglicerídeo (% m/m)	0,20 máx.	NBR15342/15344/15908; D6584; EN14105
Na + K (mg/kg)	5 máx.	NBR15554/15555/15553/15556 EN14108/14109/14538
Aspecto	LII	----
Estabilidade oxidativa a 110°C (h)	8 mín.	EN14112/15751
Teor de água (mg/kg)	200 máx.	D6304; EN/ISO12937
Contaminação total (mg/kg)	24 máx.	NBR15995; EN12662
Ca + Mg (mg/kg)	5 máx.	NBR1553/15556; EN14538
Ponto de entupimento de filtro a frio (°C)	19 (Tabela 7)	NBR14747; D6371; EN116

Tabela 7. Limites regionais mensais que foram estabelecidos para o ponto de entupimento de filtro a frio na legislação brasileira

Unidades da Federação	Limite máximo mensal (°C)											
	Jan	Fev	Mar	Abr	Mai	Jun	Jul	Ago	Set	Out	Nov	Dez
SP, MG, MS	14	14	14	12	8	8	8	8	8	12	14	14
GO/DF, MT, ES, RJ	14	14	14	14	10	10	10	10	10	14	14	14
PR, SC, RS	14	14	14	10	5	5	5	5	5	10	14	14

*Para os estados não contemplados na tabela o ponto de entupimento a frio permanecerá 19°C.

Dentre todas as propriedades consideradas na avaliação da qualidade do biodiesel algumas delas podem ser destacadas pela possibilidade de sofrerem correção através da adição de substâncias químicas capazes de possibilitar o ajuste às Normas pré-estabelecidas, são elas: as propriedades de fluxo a frio e a estabilidade oxidativa.

6.1. Propriedades de fluxo a frio do biodiesel

A viscosidade e as propriedades de fluxo a frio do biodiesel dependem de sua composição química, da qual importam fundamentalmente os teores de ésteres saturados e insaturados e a variação do tamanho da cadeia hidrocarbônica destes ésteres. Estas características, por sua vez, estão diretamente relacionadas à composição química da matéria-prima que lhe deu origem, ou seja, óleos ou gorduras animais ou vegetais. A Figura 13 ilustra a ocorrência de ácidos graxos saturados, monoinsaturados e poli-insaturados em várias matrizes vegetais e animais. Ésteres graxos saturados tendem a sofrer solidificação com a redução da temperatura

ambiente, enquanto que ésteres graxos insaturados tendem a ser oxidados pela exposição às condições de manuseio do óleo. Sendo assim, não existe matéria-prima ideal

e o ajuste das propriedades tem sido realizado pela mistura de matérias-primas e, principalmente, pelo uso de aditivos.

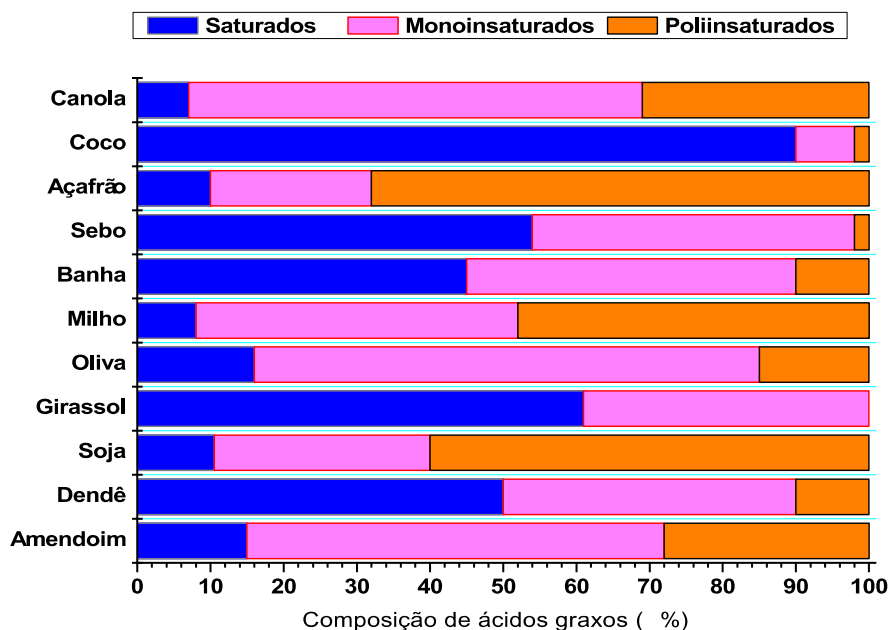


Figura 13. Composição em ésteres graxos saturados, monoinsaturados e poli-insaturados de alguns óleos e gorduras

Em condições extremas de temperatura, observadas nos períodos de inverno ao redor do mundo e também na região sul do Brasil, é necessário que o combustível mantenha suas propriedades e não sofra aumento considerável da viscosidade e nem sofra congelamento. Esta condição é importante para que veículos movidos a diesel, como tratores, caminhões, ônibus e demais veículos, possam exercer suas funções mesmo em condições de temperatura muito baixa.

A viscosidade é uma das propriedades que mais influencia a utilização do biodiesel em motores, pois controla o estágio inicial da combustão, ou seja, o processo de atomização do combustível nos bicos injetores, de cuja eficiência dependerá a potência máxima a ser desenvolvida pelo motor. Quedas bruscas na temperatura ambiente promovem o aumento da viscosidade e a cristalização de ésteres graxos saturados que, eventualmente, podem

causar o entupimento de filtros de óleo e sistemas de injeção. Este problema não é exclusivo do biodiesel, pois o petróleo (óleo cru) e o diesel de petróleo contêm componentes parafínicos que apresentam tipicamente o mesmo comportamento.¹³⁵

A tendência à solidificação do combustível está diretamente relacionada com sua composição química e esta é medida através de três temperaturas específicas denominadas: ponto de névoa (CP – *cloud point*), ponto de fluidez (PP – *pour point*) e ponto de entupimento de filtro a frio (CFPP – *cold flow plugging point*), que devem ser tanto mais baixos quanto possível. O ponto de névoa (CP) corresponde à temperatura inicial de cristalização dos componentes parafínicos do combustível, seja ele de origem fóssil ou renovável. É, portanto, a temperatura onde os primeiros cristais (partículas de 10 μm) se formam até se tornarem grandes o suficiente para causar a obstrução das linhas de combustível. O ponto

de entupimento de filtro a frio (CFPP) é a temperatura em que os cristais formados atingem dimensões que os impede de passar, sob vácuo, através de um dispositivo de filtração padronizado e em um tempo específico. E a continuada redução da temperatura faz com que seja atingido o ponto de fluidez (PP), que é a temperatura em que o combustível deixa de fluir livremente.¹³⁶

Problemas operacionais com o petrodiesel geralmente são observados em temperaturas na faixa de -10 a -15 °C, enquanto que os ésteres metílicos mais usados atualmente apresentam problemas similares em temperaturas bem mais altas, em torno de 0 °C, temperatura esta considerada alta o suficiente para quaisquer aplicações práticas. Em geral, o ponto de névoa de ésteres etílicos é menor do que o de ésteres metílicos em aproximadamente 2 °C. A Figura 14 apresenta amostras de biodiesel que foram expostas a temperaturas inferiores à do ponto de fluidez.

As temperaturas características para as propriedades de fluxo a frio (CP, CFPP e PP) podem ser reduzidas com o uso de aditivos

que atuam no processo de cristalização, evitando problemas de estocagem e de utilização em regiões mais frias (Figura 15). Aditivos poliméricos aplicados na indústria petroquímica representam uma classe de produtos conhecidos como dispersantes, melhoradores de fluxo, modificadores de cristais, redutores de ponto de fluidez e inibidores de deposição. Portanto, esses aditivos são regularmente utilizados para reduzir a viscosidade aparente, o limite de escoamento e o ponto de fluidez de combustíveis líquidos. A função principal dos aditivos é a de retardar ou modificar o processo de cristalização dos constituintes parafínicos de óleos combustíveis, fazendo com que o processo ocorra em temperaturas mais baixas.^{137,138} Uma vez que o biodiesel também possui longas cadeias hidrocarbônicas, estes aditivos apresentam comportamento semelhante em blends biodiesel-diesel e em amostras de biodiesel puro (B100). No entanto, os melhores aditivos observados para o óleo diesel geralmente não apresentam a mesma eficiência sobre diferentes tipos de blends ou sobre o B100.^{139,140}

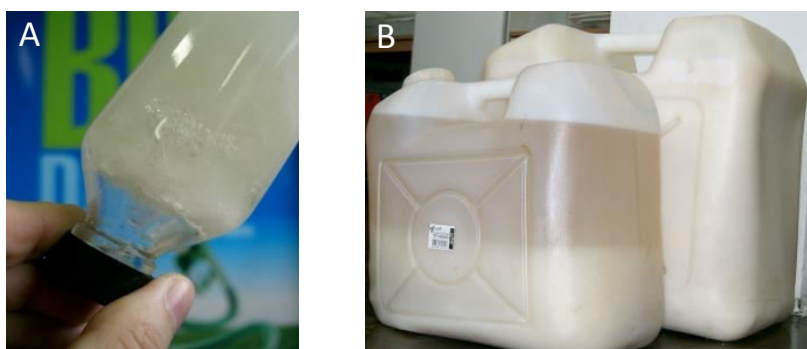


Figura 14. Amostras de biodiesel expostas à temperaturas inferiores à do ponto de fluidez: (A) éster metílico de sebo (PP = 14 °C) e (B) biodiesel metílico de palma (PP = 16 °C)



Figura 15. Amostra de biodiesel de soja B100 sem aditivo (esquerda) e com aditivo, na mesma temperatura e inferior ao do ponto de fluidez do EMS

Para que compostos poliméricos sejam bons aditivos redutores do ponto de fluidez, é necessário que estes contenham uma fração da molécula que seja semelhante às “parafinas” presentes no combustível em questão, permitindo assim que a co-cristalização ocorra eficientemente. Esse efeito é alcançado com a presença de longos segmentos hidrocarbônicos pendentes na cadeia principal do composto polimérico. O polímero também precisa conter um componente polar que limite o grau de co-cristalização, além de apresentar uma estrutura que, quando ligada ao cristal de parafina, interfira no crescimento do cristal. Além disso, outras características gerais do polímero devem ser consideradas, tais como: (a) a quantidade de grupamentos alquila pendentes na estrutura, que devem possuir comprimento de cadeia suficientemente longo; (b) o distanciamento entre os grupamentos pendentes; (c) quando se tratar de um copolímero, a razão média entre os co-mônômeros e o sequenciamento das

unidades repetitivas; (d) a estabilidade do aditivo; (e) a massa molar média dos compostos poliméricos e (f) a natureza amorfa ou cristalina do polímero.¹³⁹⁻¹⁴⁶

Os aditivos poliméricos mais estudados podem ser classificados em três grandes categorias, quais sejam: copolímeros de acetato de vinila, copolímeros de acrilato de alquila e copolímeros de anidrido maleico.^{139,147} Alguns exemplos de compostos poliméricos estudados como aditivos para óleo diesel, biodiesel e blends biodiesel-diesel são mostrados na Figura 16. Alguns desses aditivos são frutos de um intenso desenvolvimento acadêmico que deu origem a vários pedidos de patente, cujo conteúdo pode ser consultado junto ao Instituto Nacional de Propriedade Intelectual (INPI) através dos seguintes protocolos: PI11041404 (02/08/2011); PI11057939 (01/11/2011); BR1020120231140 (13/09/2012); BR1020130238821 (18/09/2013) e BR10201402697 (29/10/2014).¹⁴⁸

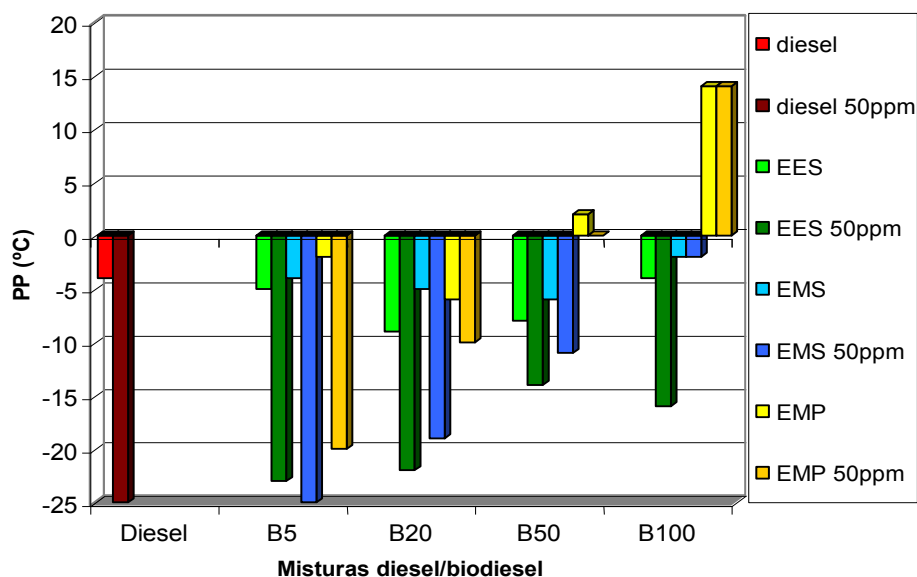


Figura 17. Ponto de fluidez (PP) de óleo diesel, biodiesel (B100) e de misturas biodiesel/diesel contendo 5 %, 20 % e 50 % de éster etílico de soja (EES), éster metílico de soja (EMS) e éster metílico de palma (EMP) e o efeito de 50 ppm do aditivo ODI#9947 sobre esta propriedade

O uso de quantidades maiores de ODI#9947 também foi investigado adicionando-se 1000 ppm do aditivo nos mesmos óleos. Foi observada também uma queda gradual no desempenho do aditivo com o aumento do teor de biodiesel e, neste caso, nenhum efeito considerável foi observado sobre as três amostras de B100. De forma geral, o aumento na concentração do ODI#9947 não promoveu aumento considerável na eficiência do aditivo que fosse compatível com o grande aumento na sua concentração. Para o B100 de EES, ao contrário do que foi observado na concentração de 50 ppm, o aumento para 1000 ppm de ODI#9947 levou a uma redução de apenas 2 °C no PP. Esse comportamento pode ser atribuído à maior homogeneidade na estrutura hidrocarbônica dos ésteres de óleo vegetal, fazendo com que o aumento da concentração de aditivo promova sua precipitação com a redução na temperatura, levando a uma evidente perda da atividade.^{149,150}

Tendo como ponto de partida os aditivos desenvolvidos para petróleo e derivados, muitos grupos de pesquisa vêm estudando aditivos poliméricos para a redução do ponto

de fluidez de blends, ou seja, aditivos anticongelantes para misturas biodiesel-diesel que, embora eficientes, devem ser usualmente utilizados em altas concentrações.^{137,144,145,151-155} Por outro lado, um menor número de trabalhos tem focado no desenvolvimento de aditivos para a melhoria das propriedades de fluxo a frio de B100. Mesmo assim, alguns aditivos anticongelantes muito eficientes têm sido relatados.

Ações para a melhoria das propriedades de fluxo a frio do biodiesel a partir de sua aditivação com copolímeros oferecem maiores dificuldades em comparação ao petrodiesel. A menor diversidade química (maior homogeneidade) do biodiesel estreita a diferença de temperatura entre o ponto de névoa e o ponto de fluidez e, por outro lado, causa uma aproximação entre o ponto de névoa e a menor temperatura em que o biodiesel pode ser filtrado eficientemente (CFPP).¹³⁷ Além disso, cada nova matéria-prima estudada, surge como um novo desafio no desenvolvimento de aditivos para a adequação das propriedades do biodiesel às normas da ANP.

6.2. Estabilidade à oxidação

A estabilidade à oxidação do biodiesel é definida pela resistência do combustível a alterações físico-químicas causadas por condições oxidantes em interações com o meio ambiente. Trata-se de um parâmetro importante no que se refere à qualidade do biodiesel, pois quanto maior a sua estabilidade, melhor o seu comportamento durante o armazenamento e transporte, o que influencia positivamente na sua comercialização.¹⁵⁶⁻¹⁵⁸

A qualidade do biodiesel pode ser comprometida durante a estocagem por vários fatores como: (a) oxidação térmica; (b) oxidação induzida ou não pela presença de elementos metálicos; (c) hidrólise; e (d) crescimento microbiano via bactérias ou fungos.^{5,156,159-162} As espécies químicas formadas durante a degradação, além de comprometerem a qualidade do biodiesel, são corrosivas e podem causar depósitos em tanques de combustível, sistemas de bombeamento, filtros e outras partes internas do motor.^{157,163-165} Além disto, estes depósitos, formados por resinificação, aderem a componentes críticos dos equipamentos de injeção, gerando queda no desempenho, aumento da susceptibilidade à corrosão e redução da vida útil dos motores.

Como dito anteriormente, a composição do biodiesel está diretamente associada à composição da matéria-prima que lhe deu origem e a estabilidade oxidativa, por sua vez, também depende desta composição. A maioria dos tipos de biodiesel produzidos contém grandes quantidades de ésteres graxos insaturados derivados dos ácidos oleico, linoleico e linolênico em suas composições, que são compostos muito propensos à oxidação devido à presença de ligações duplas e de metilenos *bis*-alílicos¹⁶⁶⁻¹⁶⁹. Quanto maior a quantidade de insaturações, maior a tendência à oxidação levando à formação de compostos como ácidos, aldeídos, ésteres, cetonas, peróxidos, hidroperóxidos, álcoois e compostos

alifáticos, assim como à tendência de polimerização com a formação de dímeros e trímeros.^{156,157,159,170,171} Estágios mais avançados de oxidação podem levar à formação de materiais insolúveis como gomas e sedimentos que entopem os filtros de combustível e sistemas de injeção.¹⁷²

No que diz respeito às metodologias disponíveis para a determinação da estabilidade à oxidação, a metodologia EN 14112, comumente referida como método Rancimat, foi adotada como metodologia padrão para a determinação da estabilidade oxidativa do biodiesel na Europa. Esta metodologia, que também é utilizada na norma brasileira (Resolução N° 45 da ANP), está baseada em uma determinação condutimétrica e seus resultados têm sido mais adequados porque o período de indução, medido na análise, apresenta melhor correlação com as etapas envolvidas na degradação oxidativa, quando comparado com outras metodologias como os índices de peróxido e de acidez. No Brasil, o método oficial de controle de qualidade, realizado em concordância com as normas EN (*European Standards*) 14112 e 15751, estabelece que a estabilidade à oxidação na temperatura de 110°C deve ser de no mínimo 8 h.^{30,165,173}

A rancificação de óleos vegetais e derivados, como os ésteres metílicos ou etílicos (biodiesel), pode ocorrer via processos hidrolíticos ou oxidativos. A rancificação oxidativa é definida como a reação do oxigênio atmosférico com as ligações duplas dos ésteres graxos insaturados. No caso de óleos vegetais, um dos métodos mais conhecidos e comumente utilizados para se avaliar a tendência à oxidação é a determinação de seu número de iodo. O número de iodo revela o número de insaturações presentes em uma determinada amostra e esse valor constitui um dos parâmetros de identidade dos óleos vegetais. Sendo assim, diferentes tipos de biodiesel apresentam números de iodo semelhantes aos dos seus triacilglicerídeos de origem. No entanto, é importante ressaltar que, quando o objetivo é avaliar a estabilidade à oxidação

de um dado óleo, as informações obtidas através desse método não são adequadas, pois o número de iodo traduz apenas a quantidade de ligações duplas presente na amostra e não discrimina os compostos que estão contribuindo para o valor encontrado. Desse modo, existem óleos diferentes com números de iodo semelhantes, porém, com estabilidades à oxidação consideravelmente distintas, uma vez que posições alílicas e *bis*-alílicas, suscetíveis à oxidação, não estão sendo consideradas neste método.^{157,159} Por outro lado, a rancificação hidrolítica pode ser de caráter enzimático ou não-enzimático e está relacionada aos processos de hidrólise de óleos e gorduras produzindo ácidos graxos livres. A contaminação do biodiesel com glicerol e/ou mono e diacilglicerídeos (intermediários da reação de transesterificação) também tem sido considerada uma das principais causas da ocorrência deste tipo de rancificação,¹³⁵ devido à capacidade de formação de emulsões que estes compostos polares apresentam na presença de quantidades variáveis de água.

A ocorrência da rancificação oxidativa está diretamente relacionada à disponibilidade de ar e à presença de compostos insaturados, sendo que este processo pode ocorrer via auto-oxidação ou foto-oxidação. A auto-oxidação é uma reação em cadeia que ocorre em três estágios: iniciação, propagação e terminação. Sabe-se que a ocorrência da etapa de iniciação e propagação depende fundamentalmente da facilidade com que estes hidrogênios alílicos e/ou bis-alílicos podem ser removidos das cadeias dos ácidos graxos, e que estes dois tipos de hidrogênio apresentam uma considerável diferença de reatividade.¹⁷⁴ A iniciação pode ocorrer devido à presença de hidroperóxidos gerados por más condições de estocagem (*e.g.*, disponibilidade de ar) e/ou processamento (*e.g.*, aquecimento), bem como à presença de metais como o cobre, ferro e níquel, principalmente o cobre, que são considerados os principais responsáveis pelo desencadeamento destas reações. Havendo disponibilidade de ar, os radicais alquila formados na etapa de iniciação são

rapidamente convertidos a radicais peróxido, na etapa de propagação, e a conversão destes a hidroperóxidos é a etapa determinante da velocidade desta reação, que se sucede enquanto houver um suprimento de reagentes até a formação de compostos estáveis, durante a etapa de terminação. Já a foto-oxidação é um processo de degradação muito mais rápido que a auto-oxidação por envolver reações com o oxigênio em seu estado excitado (ou oxigênio singlete). Como exemplo, a foto-oxidação do oleato de metila é cerca de trinta mil vezes mais rápida do que a auto-oxidação deste mesmo éster. Dada a extrema velocidade desse processo de degradação, há uma diferença de reatividade muito pequena entre compostos mono e poli-insaturados.¹⁷⁵

Em geral, a auto-oxidação de ésteres de ácidos graxos possibilita a obtenção de um maior número de produtos de oxidação, em comparação à foto-oxidação. Os hidroperóxidos formados em ambos os processos são muito instáveis e se quebram facilmente, originando moléculas voláteis de cadeias curtas que podem ser álcoois, cetonas, aldeídos, hidrocarbonetos, ácidos, ésteres e éteres.

De todos os processos descritos, a rancificação oxidativa é o principal mecanismo observado na degradação de óleos e gorduras. A rancificação oxidativa pode ser inibida pelo uso de atmosfera inerte durante o armazenamento; através da remoção de compostos mais reativos, pelo controle das condições que a favorecem (luz, metais e calor) e, também, pela adição de compostos que retardam estes processos oxidativos. Estes compostos, denominados antioxidantes, podem ser naturais ou sintéticos, sendo que os sintéticos são de custo mais baixo e frequentemente mais eficientes que os naturais.¹⁷⁴

Os antioxidantes podem ser classificados de acordo com a etapa do processo de rancificação oxidativa sobre a qual atuam. São denominados antioxidantes primários os aditivos capazes de inibir a propagação da auto-oxidação através da estabilização de radicais alquila e de radicais peróxidos. Já os

Dunn¹⁷⁷ avaliou o uso de BHT, TBHQ, BHA, propilgalato (PG) e α -tocoferol em ésteres metílicos de óleo de soja utilizando calorimetria exploratória diferencial pressurizada (PDSC), e recomendaram o uso de BHA e TBHQ em concentrações superiores a 3000 ppm. Domingos e colaboradores¹⁶³ avaliaram o uso de BHT, BHA e TBHQ para ajustar a estabilidade à oxidação de amostras de ésteres etílicos de óleo de soja. Em geral, o BHT mostrou-se mais eficaz na faixa de concentrações estudada (200 e 7000 ppm) para corrigir a estabilidade de amostras que se apresentavam não muito distantes do limite estabelecido pela especificação. Por sua vez, o TBHQ apresentou maior potencial estabilizante quando utilizado em concentrações mais elevadas, sendo ideal para ésteres com menor estabilidade oxidativa.

Compostos fenólicos substituídos também vêm sendo utilizados como aditivos antioxidantes para biodiesel (Figura 18). Tais derivados fenólicos são mais solúveis no meio e, com isso, permitem a adição das quantidades necessárias para se alcançar o efeito desejado. Para que fenóis estruturalmente mais simples e de mais baixo custo possam ser utilizados como aditivos antioxidantes,¹³⁹ moléculas de fenol, catecol, resorcinol e hidroquinona foram incorporadas na estrutura do oleato de metila através de reações de alquilação e a solubilidade e efeito antioxidante desses compostos foi investigada sobre biodiesel metílico de soja. Os fenóis ligados covalentemente aos ésteres graxos foram

mais solúveis no biodiesel do que os mesmos na forma livre, garantindo ação antioxidante muito superior ao PI de 8 h exigido pelas normas da ANP (Figura 19). Por exemplo, os aditivos que apresentam hidroquinona em suas estruturas (2MB3, 4MB3) foram extremamente eficientes para a melhoria das estabilidades à oxidação do biodiesel que, quando não aditivado, apresentou PI = 3,54 h (Figura 19). Merece destaque o aditivo 4MB3 que, com a adição de apenas 30 mmol/kg, aumentou o período de indução para 34,5 h. A eficiência desses dois aditivos foi comprovada em concentrações muito baixas, uma vez que a adição de apenas 3 mmol de composto fenólico por kg de biodiesel promoveu um aumento de PI para 9 h, o que já atende à Resolução da ANP N° 45 (Tabela 6).

Apesar da grande variedade e importância dos estudos já realizados em outros países, a estabilidade à oxidação do biodiesel é extremamente dependente da composição química da matéria-prima predominante em cada região e, por isso, tais resultados não são totalmente aplicáveis à realidade brasileira. Sendo assim, se por um lado a ampla diversidade de matérias-primas nacionais constitui um importante argumento para o desenvolvimento socioeconômico do país, esta realidade também reforça a necessidade da concentração de esforços e investimentos em estudos dirigidos para a oferta de soluções tecnológicas aos produtos e problemas locais.

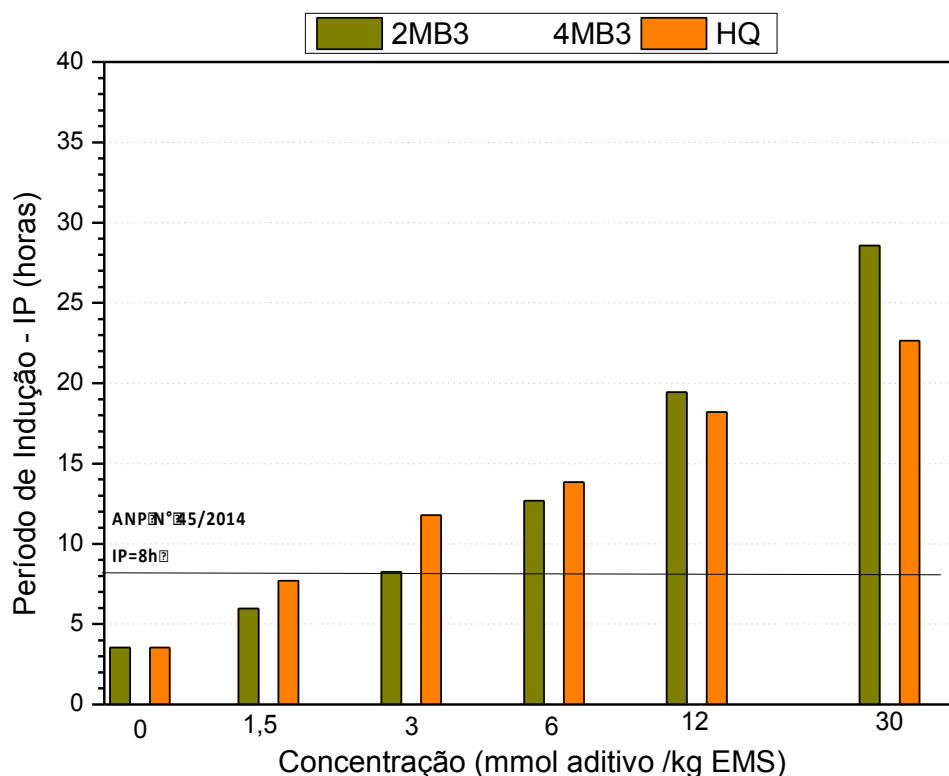


Figura 19. Efeito do antioxidante hidroquinona livre (HQ) e imobilizada (2MB3 e 4MB3) sobre a estabilidade à oxidação do biodiesel metílico de soja¹³⁹

7. Considerações finais

A cadeia de produção e uso do biodiesel no Brasil continua em franca expansão. Isto se vê pela ainda recente promulgação de um novo marco regulatório para o aumento escalonado do teor de biodiesel no diesel de petróleo, com perspectivas de atingir B10 em março de 2019 e B15 a qualquer momento a partir desta data (Lei 13.263 de 23 de março de 2016). Esta decisão, de grande importância para o país, ofereceu um novo alento para o setor produtivo, que já vem se organizando para atender a demanda que se avizinha. Portanto, políticas públicas adequadas e incentivos de natureza econômica e financeira continuarão a ser necessários para que este desenvolvimento se dê de forma coerente e sustentável. Além disso, análises dos técnicos da Rede Brasileira de Produção e Uso de Biodiesel (RBTB) e do Ministério da Ciência, Tecnologia, Inovação e Comunicações (MCTIC) revelam a

necessidade de uma maior diversificação da matriz nacional de oleaginosas para que estes objetivos sejam plenamente atingidos. Assim, o aporte de matérias-primas não convencionais exigirá o desenvolvimento de novas rotas tecnológicas que tolerem adversidades na composição da matéria-prima, tais como acidez, baixa estabilidade oxidativa e a presença de água e de outros contaminantes. Essa diversificação no leque de matérias-primas também amplia a possibilidade de uma maior descentralização da produção de biodiesel no país, permitindo a expansão do setor industrial para regiões hoje carentes deste tipo de atividade industrial. No entanto, é preciso dar a devida atenção aos problemas enfrentados pelo setor até o presente, de modo a atingirmos plenamente os resultados políticos, econômicos e sociais que esta cadeia de produção ainda tem a oferecer para a sociedade brasileira.

Agradecimentos

Ao MCTIC, em especial à Secretaria de Desenvolvimento Tecnológico e Inovação, à Coordenação Geral de Tecnologias Setoriais e à Coordenação de Energia e Biocombustíveis. A todos os grupos pertencentes à Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel – RBTB, bem como à FINEP, ao CNPq, à CAPES, à Fundação Araucária e ao INCT em Energia e Ambiente (INCT E&A) pelo apoio financeiro, bem como pela concessão de bolsas de estudos de vários níveis.

Referências Bibliográficas

- ¹ Cremonez, P. A.; Feroldi, M.; Feiden, A.; Teleken, J. G.; Gris, D.J.; Dieter, J.; Rossi, E.; Antonelli, J. Current scenario and prospects of use of liquid biofuels in South America. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2015**, *43*, 352. [CrossRef]
- ² Lossau, S.; Fischer, G.; Tramberend, S.; Velthuisen, H.; Kleinschmit, B.; Schomäcker, R. Brazil's current and future land balances: Is there residual land for bioenergy production? *Biomass and Bioenergy* **2015**, *81*, 452. [CrossRef]
- ³ Mittelbach, M.; Remschmidt, C. *Biodiesel the Comprehensive Handbook*, 2a. ed., Wiley: Viena, 2005.
- ⁴ Knothe, G.; Gerpen, J. V.; Krahl, J.; Ramos, L. P. *Manual de Biodiesel*, 1a. ed., Edgard Blücher: São Paulo, 2006.
- ⁵ Knothe, G.; Krahl, J.; Gerpen, J.V. *The Biodiesel Handbook*, 2a. ed., AOCS: Urbana, 2009.
- ⁶ Rico, J. A. P.; Sauer, I. L. A review of Brazilian biodiesel experiences. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2015**, *45*, 513. [CrossRef]
- ⁷ Ministério da Indústria e do Comércio; *Produção de combustíveis líquidos a partir de óleos vegetais*, Brasília, 1985.
- ⁸ Nag, A.; Bhattacharya, S.; De, K. B. New utilization of vegetable oils. *Journal of American Oil Chemists' Society* **1995**, *72*, 1591. [CrossRef]
- ⁹ Kalayasiri, P.; Jeyashoke, N.; Krisnangkura, K. Survey of seed oils for use as diesel fuels. *Journal of American Oil Chemists' Society* **1996**, *73*, 471. [CrossRef]
- ¹⁰ Brasil, Lei nº 13.033, de 24 de setembro de 2014. Dispõe sobre a adição obrigatória de biodiesel ao óleo diesel comercializado com o consumidor final; altera as Leis nos 9.478, de 6 de agosto de 1997, e 8.723, de 28 de outubro de 1993; revoga dispositivos da Lei no 11.097, de 13 de janeiro de 2005; e dá outras providências. Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil, Brasília, DF, p. 3, 25 set. 2014. [Link]
- ¹¹ ANP (Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis), Boletim mensal do biodiesel, Brasília, DF, setembro 2016. [Link]
- ¹² Sítio do Renewable Energy Policy Agency 21. Disponível em: <http://www.ren21.net/wp-content/uploads/2015/07/REN12-GSR2015_Onlinebook_low1.pdf>. Acesso em: 21 outubro 2016.
- ¹³ Moretto, E.; Fett, R. *Tecnologia de óleos e gorduras vegetais*. Rio de Janeiro: Varela, 1989.
- ¹⁴ Atabani, A. E.; Silitonga, A. S.; Badruddin, I. A.; Mahlia, T. M. I.; Masjuki, H. H.; Mekhilef, S. A comprehensive review on biodiesel as an alternative energy resource and its characteristics. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2012**, *16*, 2070. [CrossRef]
- ¹⁵ Bergmann, J. C.; Tupinambá, D. D.; Costa, O. Y. A.; Almeida, J. R. M.; Barreto, C. C.; Quirino, B. F. Biodiesel production in Brazil and alternative biomass feedstocks. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2013**, *21*, 411. [CrossRef]
- ¹⁶ Paiva, E. J. M.; Kothe, V.; Corazza, M. L., Silva A.; Nakagaki, S.; Wypych, F.; Ramos, L. P. Em *Green Fuels Technology*; Soccol, C. R.; Brar, S. K.; Faulds, C.; Ramos, L. P.; eds; Springer: Suíça, 2016, cap. 12
- ¹⁷ Tomei, J.; Upham, P. Argentinean soy-based biodiesel: An introduction to production and impacts. *Energy Policy* **2009**, *37*, 3890. [CrossRef]
- ¹⁸ Canakci, M.; Sanli, H. Biodiesel production from various feedstocks and their effects on the fuel properties. *Journal of Industrial*

- Microbiology & Biotechnology* **2008**, *35*, 431. [[CrossRef](#)]
- ¹⁹ Bankovic-Ilic, I. B.; Stamenkovic, O. S.; Veljkovic, V. B. Biodiesel production from non-edible plant oils. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2012**, *16*, 3621. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ²⁰ Gui, M. M.; Lee, K. T.; Bhatia, S. Feasibility of edible oil vs. non-edible oil vs. waste edible oil as biodiesel feedstock. *Energy* **2008**, *33*, 1646. [[CrossRef](#)]
- ²¹ Baumgardt, F. J. L.; Zandoná Filho, A.; Brandalize, M. V.; Costa, D. C.; Antoniosi Filho, N. R.; Abreu, P. C. O. V.; Corazza, M. L.; Ramos, L. P. Lipid content and fatty acid profile of *Nannochloropsis oculata* before and after extraction with conventional solvents and/or compressed fluids. *The Journal of Supercritical Fluids* **2016**, *108*, 89. [[CrossRef](#)]
- ²² Chisti, Y. Biodiesel from microalgae. *Biotechnology Advances* **2007**, *25*, 294. [[CrossRef](#)]
- ²³ Karpagam, R.; Raj, K. J.; Ashokkumar, B.; Varalakshmi, P. Characterization and fatty acid profiling in two fresh water microalgae for biodiesel production: Lipid enhancement methods and media optimization using response surface methodology. *Bioresource Technology* **2015**, *188*, 177. [[CrossRef](#)]
- ²⁴ Atabani, A. E.; Silitonga, A. S.; Ong, H. C.; Mahlia, T. M. I.; Masjuki, H. H.; Badruddin, I. A.; Fayaz, H. Non-edible vegetable oils: A critical evaluation of oil extraction, fatty acid compositions, biodiesel production, characteristics, engine performance and emissions production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2013**, *18*, 211. [[CrossRef](#)]
- ²⁵ Ahmad, A. L.; Yasin, M. N. H.; Derek, C. J. C.; Lim, J. K. Microalgae as a sustainable energy source for biodiesel production: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2011**, *15*, 584. [[CrossRef](#)]
- ²⁶ Gouveia, L.; Oliveira, A. C. Microalgae as a raw material for biofuels production. *Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology* **2009**, *36*, 269. [[CrossRef](#)]
- ²⁷ Kulkarni, M. G.; Dalai, A. K. Waste cooking oil - an economical source for biodiesel: A review. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2006**, *45*, 2901. [[CrossRef](#)]
- ²⁸ Kochevka, D. M.; Dill, L. P.; Couto, G. H.; Krieger, N.; Ramos, L. P. Production of fatty acid ethyl esters from waste cooking oil using Novozym 435 in a solvent-free system. *Energy Fuels* **2015**, *29*, 8074. [[CrossRef](#)]
- ²⁹ Demirbas, A. Importance of biodiesel as transportation fuel. *Energy Policy* **2007**, *35*, 4661. [[CrossRef](#)]
- ³⁰ ANP (Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis), Resolução N° 45, Brasília, DF, 2014. [[Link](#)]
- ³¹ Ramos, L. P., Silva, F. R., Mangrich, A. S., Cordeiro, C. S. Tecnologias de Produção de Biodiesel. *Revista Virtual de Química* **2011**, *3*, 385. [[CrossRef](#)]
- ³² Schuchardt, U.; Sercheli, R.; Vargas, R.M. Transesterification of Vegetable Oils: a Review. *Journal of the Brazilian Chemical Society* **1998**, *9*, 199. [[CrossRef](#)]
- ³³ Cordeiro, C. S.; Silva, F. R.; Wypych, F.; Ramos, L. P. Catalisadores heterogêneos para a produção de monoésteres graxos (biodiesel). *Química Nova* **2011**, *34*, 477. [[CrossRef](#)]
- ³⁴ Kucek, K. T.; César-Oliveira M. A. F.; Wilhelm, H. M.; Ramos L. P. Ethanolysis of refined soybean oil assisted by sodium and potassium hydroxides. *Journal of the American Oil Chemists' Society* **2007**, *84*, 385. [[CrossRef](#)]
- ³⁵ Zagonel, G.; Peralta-Zamora, P.; Ramos, L. P. Multivariate monitoring of soybean oil ethanolysis by IVTF. *Talanta* **2004**, *63*, 1021. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ³⁶ Ma, F.; Hanna, M. A. Biodiesel production: a review. *Bioresource Technology* **1999**, *70*, 1. [[CrossRef](#)]
- ³⁷ Freedman, B.; Butterfield, R. O.; Pryde, E. H. Transesterification kinetics of soybean oil. *Journal of American Oil Chemists' Society* **1986**, *63*, 1375. [[CrossRef](#)]
- ³⁸ Canacki, M.; Gerpen, J. V. Biodiesel production via acid catalysis. *Transactions of the American Society of Agricultural Engineers* **1999**, *42*, 1203. [[Link](#)]
- ³⁹ Cordeiro, C. S.; Ramos, L. P.; Pisarello, M. L.; Querini, C. A. *Resumos do V Congresso Iberoamericano de Investigacion en Celulosa*

- y Papel, CIADICYP, Guadalajara, México, 2008.
- ⁴⁰ Aranda, D. A. G.; Silva, C. C. C. M.; Detoni, C. Current processes in brazilian biodiesel production. *International Review of Chemical Engineering* **2009**, *1*, 603. [[Link](#)]
- ⁴¹ Tan, H. W., Aziz, A. R. A.; Aroua, M. K. Glycerol production and its applications as a raw material: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2013**, *27*, 118. [[CrossRef](#)]
- ⁴² Sustere, M.; Murnieks, R.; Kampars, V. Chemical interesterification of rapeseed oil with methyl, ethyl, propyl and isopropyl acetates and fuel properties of obtained mixtures. *Fuel Processing Technology* **2016**, *149*, 320. [[CrossRef](#)]
- ⁴³ Casas, A.; Ramos, M.J.; Pérez, A. New trends in biodiesel production: Chemical interesterification of sunflower oil with methyl acetate. *Biomass & Bioenergy* **2011**, *35*, 1702. [[CrossRef](#)]
- ⁴⁴ Casas, A.; Ruiz, J. R.; Ramos, M. J.; Pérez, A. Effects of triacetin on biodiesel quality. *Energy & Fuels* **2010**, *24*, 4481. [[CrossRef](#)].
- ⁴⁵ Mota, C. J. A.; Silva, C. X. A.; Gonçalves, V. L. C. Gliceroquímica: novos produtos e processos a partir da glicerina de produção de biodiesel. *Química Nova* **2009**, *32*, 639. [[CrossRef](#)]
- ⁴⁶ Baskar, G.; Aiswarya, R. Trends in catalytic production of biodiesel from various feedstocks. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2016**, *57*, 496. [[CrossRef](#)]
- ⁴⁷ Sakai, T.; Kawashima, A.; Koshikawa, T. Economic assessment of batch biodiesel production processes using homogeneous and heterogeneous alkali catalysts. *Bioresource Technology* **2009**, *100*, 3268. [[CrossRef](#)]
- ⁴⁸ Helwani, Z.; Othman, M. R.; Aziz, N.; Kim, J.; Fernando, W. J. N. Solid catalysis for transesterification of triglycerides with methanol. *Applied Catalysis A: General* **2009**, *363*, 1. [[CrossRef](#)]
- ⁴⁹ Di Serio, M.; Tesser, R.; Pengmei, L.; Santacesaria, E. Heterogeneous Catalysts for Biodiesel Production. *Energy & Fuels* **2008**, *22*, 207. [[CrossRef](#)]
- ⁵⁰ Zabeti, M.; Daud, W. M. A. W.; Aroua, M. K. Activity of solid catalysts for biodiesel production: a review. *Fuel Process and Technology* **2009**, *90*, 770. [[CrossRef](#)]
- ⁵¹ Furuta, S.; Matsushashi, H.; Arata, K. Biodiesel fuel production with solid amorphous-zirconia catalysis in fixed bed reactor. *Biomass and Bioenergy* **2006**, *30*, 870. [[CrossRef](#)]
- ⁵² Nurfitri, I.; Maniam, G. P.; Hindryawati, N.; Yusoff, M. M.; Ganesan, S. Potential of feedstock and catalysts from waste in biodiesel preparation: a review. *Energy Conversion and Management* **2013**, *74*, 395. [[CrossRef](#)]
- ⁵³ Chakraborty, R.; Bepari, S.; Banerjee, A. Application of calcined waste fish (Labeo rohita) scale as low-cost heterogeneous catalyst for biodiesel synthesis. *Bioresource Technology* **2011**, *102*, 3610. [[CrossRef](#)]
- ⁵⁴ Ebiura, T.; Echizen, T.; Ishikawa, A.; Kazuhito, M.; Baba, T. Selective transesterification of triolein with methanol to methyl oleate and glycerol using alumina loaded with alkali metal salt as a solid-base catalyst. *Applied Catalysis A: General* **2005**, *283*, 111. [[CrossRef](#)]
- ⁵⁵ Sreeprasanth, P. S.; Srivastava, R.; Srinivas, D.; Ratnasamy, P. Hydrophobic, solid acid catalysts for production of biofuels and lubricants. *Applied Catalysis A: General* **2006**, *314*, 148. [[CrossRef](#)].
- ⁵⁶ Xu, L.; Yang, X.; Yu, X.; Guo, Y. Preparation of mesoporous polyoxometalate–tantalum pentoxide composite catalyst for efficient esterification of fatty acid. *Catalysis Communication* **2008**, *9*, 1607. [[CrossRef](#)]
- ⁵⁷ Marchetti, J. M.; Errazu, A. F. Comparison of different heterogeneous catalysts and different alcohols for the esterification reaction of oleic acid. *Fuel* **2008**, *87*, 3477. [[CrossRef](#)]
- ⁵⁸ Liu, R.; Wang, X.; Zhao, X.; Feng, P. Sulfonated ordered mesoporous carbon for catalytic preparation of biodiesel. *Carbon* **2008**, *46*, 1664. [[CrossRef](#)]
- ⁵⁹ McNeff, C. V.; McNeff, L. C.; Yan, B.; Nowlan, D. T.; Rasmussen, M.; Gyberg, A. E.; Krohn, B. J.; Fedie, R. L.; Hoyer, T. R. A continuous catalytic system for biodiesel production. *Applied Catalysis A: General* **2008**, *343*, 39. [[CrossRef](#)]
- ⁶⁰ Deka, D. C.; Basumatary, S.; Lee, J. S. High

- quality biodiesel from yellow oleander (*Thevetia peruviana*) seed oil. *Biomass Bioenergy* **2011**, *35*, 1797. [CrossRef]
- ⁶¹ Hattori, H. Solid Base Catalysts: Generation of Basic Sites and Application to Organic Synthesis. *Applied Catalysis A: General* **2001**, *222*, 247. [CrossRef]
- ⁶² Mootabadi, H.; Salamatinia, B.; Bhatia, S.; Abdullah, A. Z. Ultrasonic-assisted biodiesel production process from palm oil using alkaline earth metal oxides as the heterogeneous catalysts. *Fuel* **2010**, *89*, 1818. [CrossRef]
- ⁶³ Barakos, N.; Pasiyas, S.; Papayannakos, N. Transesterification of triglycerides in high and low quality oil feeds over an HT2 hydrotalcite catalyst. *Bioresource Technology* **2008**, *99*, 5037. [CrossRef]
- ⁶⁴ Alonso, D. M.; Mariscal, R.; Moreno-Tost, R.; Poves, M. D.; Granados, M. Potassium leaching during triglyceride transesterification using K/ γ -Al₂O₃ catalysts. *Catalysis Communication* **2007**, *8*, 2074. [CrossRef]
- ⁶⁵ Umdu, E. S.; Tuncer, M.; Seker, E. Transesterification of nannochloropsis oculata microalgas lipid biodiesel on Al₂O₃ supported CaO and MgO catalysts. *Bioresource Technology* **2009**, *100*, 2828. [CrossRef]
- ⁶⁶ Narasimharao, K.; Mohapatra, S. K.; Misra, M. Quintinite as a bifunctional heterogeneous catalyst for biodiesel synthesis. *Applied Catalysis A: General* **2011**, *393*, 36. [CrossRef]
- ⁶⁷ Zhang, P.; Han, Q.; Fan, M.; Jiang, P. Magnetic solid base catalyst CaO/CoFe₂O₄ for biodiesel production: Influence of basicity and wettability of the catalyst in catalytic performance. *Applied Surface Science* **2014**, *317*, 1125. [CrossRef]
- ⁶⁸ Yacob, A. R.; Mustajab, M. K. A. A.; Samadi, N. S. Calcination temperature of nano MgO effect on base transesterification of palm oil. *World Academic Science Engineering Technology* **2009**, *56*, 408. [Link]
- ⁶⁹ Lopez, D. E.; Bruce, Jr D. A.; Lotero, J. G. E. Transesterification of triacetin with methanol on solid acid and base catalysts. *Applied Catalysis A: General* **2005**, *295*, 97. [CrossRef]
- ⁷⁰ Tateno, T.; Sasaki, T. Process for producing fatty acid fuels comprising fatty acids esters. *Uni. State Patent* 6818026, November 16, **2004**. (CA2336513A1).
- ⁷¹ Peterson, G. R.; Scarrah, W. P. Rapeseed Oil Transesterification By Heterogeneous Catalysis. *Journal of the American Oil Chemists' Society* **1984**, *61*, 1593. [CrossRef]
- ⁷² Reddy, C. R. V.; Oshel, R.; Verkade, J. G. Room-Temperature Conversion of Soybean Oil and Poultry Fat to Biodiesel Catalyzed by Nanocrystalline Calcium Oxides. *Energy & Fuels* **2006**, *20*, 1310. [CrossRef]
- ⁷³ Lopez Granados, M.; Zafra Poves, M. D.; Martin Alonso, D.; Mariscal, R.; Cabello Galisteo, F.; Moreno Tost, R.; Santamaria, J.; Fierro, J. L. G. Biodiesel from sunflower oil by using activated calcium oxide. *Applied Catalysis B: Environmental* **2007**, *73*, 317. [CrossRef]
- ⁷⁴ Wang, Y.; Jehng, J. Hydrotalcite-like compounds containing transition metals as solid base catalysts for transesterification, *Chemical Engineering Journal* **2011**, *175*, 548. [CrossRef]
- ⁷⁵ Arizaga, G. G. C.; Satyanarayana, K. G.; Wypych, F. Layered hydroxide salts: Synthesis, properties and potential applications. *Solid State Ionics* **2007**, *178*, 1143 [CrossRef]
- ⁷⁶ Wang, Y.; Fang, Z.; Zhang, F.; Xue, B. One-step production of biodiesel from oils with high acid value by activated Mg–Al hydrotalcite nanoparticles. *Bioresource Technology* **2015**, *193*, 84. [CrossRef]
- ⁷⁷ Creasey, J. J.; Parlett, C. M. A.; Manayil, J. C.; Isaacs, M. A.; Wilson, K.; Lee, A. F. Facile route to conformal hydrotalcite coatings over complex architectures: a hierarchically ordered nanoporous base catalyst for FAME production. *Green Chemistry* **2015**, *17*, 2398. [CrossRef]
- ⁷⁸ Creasey, J. J.; Chierigato, A.; Manayil, J. C.; Parlett, C. M. A.; Wilson, K.; Lee, A. F. Alkali- and nitrate-free synthesis of highly active Mg–Al hydrotalcite-coated alumina for FAME production. *Catalysis Science & Technology* **2014**, *4*, 861. [CrossRef]
- ⁷⁹ Fan, G.; Li, F.; Evans, D. G.; Duan, X.

- Catalytic applications of layered double hydroxides: recent advances and perspectives. *Chemical Society Reviews* **2014**, *43*, 7040. [CrossRef]
- ⁸⁰ Nishimura, S.; Takagaki, A.; Ebitani, K. Characterization, synthesis and catalysis of hydrotalcite-related materials for highly efficient materials transformations. *Green Chemistry* **2013**, *15*, 2026. [CrossRef]
- ⁸¹ Kouzu, M.; Yamanaka, S.; Hidaka, J.; Tsunomori, M. Heterogeneous catalysis of calcium oxide used for transesterification of soybean oil with refluxing methanol. *Applied Catalysis A: General* **2009**, *355*, 94. [CrossRef]
- ⁸² Kouzu, M.; Hidaka, J.-S. Transesterification of vegetable oil into biodiesel catalyzed by CaO: a review. *Fuel* **2012**, *93*, 1. [CrossRef]
- ⁸³ Reyero, I.; Arzamendi, G.; Gandía, L. M. Heterogenization of the biodiesel synthesis catalysis: CaO and novel calcium compounds as transesterification catalysts. *Chemical Engineering Research and Design* **2014**, *92*, 1519. [CrossRef]
- ⁸⁴ Wan, L.; Liu, H.; Skala, D. Biodiesel production from soybean oil in subcritical methanol using MnCO₃/ZnO as catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental* **2014**, *152-153*, 352. [CrossRef]
- ⁸⁵ Kwong, T.; Yung, K. One-step production of biodiesel through simultaneous esterification and transesterification from highly acidic unrefined feedstock over efficient and recyclable ZnO nanostar catalyst. *Renewable Energy*, **2016**, *90*, 450. [CrossRef]
- ⁸⁶ Lisboa, F. S.; Arizaga, C. G. G.; Wypych, F. Esterification of Free Fatty Acids Using Layered Carboxylates and Hydroxide Salts as Catalysts. *Topics in Catalysis* **2011**, *54*, 474. [CrossRef]
- ⁸⁷ Cordeiro, C. S.; Silva, F. R.; Marangoni, R.; Wypych, F.; Ramos, L. P. LDHs instability in esterification reactions and their conversion to catalytically active layered carboxylates. *Catalysis Letters* **2012**, *142*, 763. [Link].
- ⁸⁸ Silva, F. R.; Silveira, M. H. L.; Cordeiro, C. S.; Nakagaki, S.; Wypych, F.; Ramos, L. P. Esterification of fatty acids using a bismuth-containing solid acid catalyst. *Energy & Fuels* **2013**, *27*, 2218. [CrossRef]
- ⁸⁹ Cordeiro, C. S.; Arizaga, G. G. C.; Ramos, L. P.; Wypych, F. A new zinc hydroxide nitrate heterogeneous catalyst for the esterification of free fatty acids and the transesterification of vegetable oils. *Catalysis Communications* **2008**, *9*, 2140. [CrossRef]
- ⁹⁰ Lacouture, F. L.; Peultier, J.; Francois, M.; Steinmetz, J. Anhydrous polymeric zinc(II) octanoate. *Acta Crystallographica Section C* **2000**, *56*, 556. [CrossRef]
- ⁹¹ Hambley, T.W.; Snow, M.R. The crystal and molecular structure of zinc(II) monoglycerolate. *Australian Journal of Chemistry* **1983**, *36*, 1249. [CrossRef]
- ⁹² Yan, S.; Salley, S. O.; Ng, K. Y. S. Simultaneous transesterification and esterification of unrefined or waste oils over ZnO-La₂O₃ catalysts. *Applied Catalysis A: General* **2009**, *353*, 203. [CrossRef]
- ⁹³ Melero, J. A.; Iglesias, J.; Morales, G. Heterogeneous acid catalysts for biodiesel production: current status and future challenges. *Green Chemistry* **2009**, *11*, 1285. [CrossRef]
- ⁹⁴ Furuta, S.; Matsushashi, H.; Arata, K. Biodiesel fuel production with solid superacid catalysis in fixed bed reactor under atmospheric pressure. *Catalysis Communication* **2004**, *5*, 721. [CrossRef]
- ⁹⁵ Di Serio, M.; Tesser, R.; Dimiccoli, M.; Cammarota, F.; Nastasi, M.; Santacesaria, E. Synthesis of biodiesel via homogeneous Lewis acid catalyst. *Journal Molecular Catalysis A: Chemical* **2005**, *239*, 111. [CrossRef]
- ⁹⁶ Nakagaki, S.; Bail, A.; Santos, V. C.; de Souza, V. H. R.; Vrubel, H.; Nunes, F. S. Ramos, L. P. Use of anhydrous sodium molybdate as an efficient heterogeneous catalyst for soybean oil methanolysis. *Applied Catalysis A: General* **2008**, *351*, 267. [CrossRef]
- ⁹⁷ Bail, A.; Santos, V. C.; de Freitas, M. R.; Ramos, L. P.; Schreiner, W. H.; Ricci, G. P.; Ciuffi, K. C.; Nakagaki, S. Investigation of a molybdenum-containing silica catalyst synthesized by the sol-gel process in heterogeneous catalytic esterification reactions using methanol and ethanol. *Applied Catalysis B: Environmental* **2013**, *130-131*, 314. [CrossRef]
- ⁹⁸ Santos, V. C.; Bail, A.; Okada, H. O.; Ramos, L. P.; Ciuffi, K. J.; Lima, O. J., Nakagaki, S.

- Methanolysis of soybean oil using tungsten-containing heterogeneous catalysts, *Energy & Fuels* **2011**, *25*, 2794. [[CrossRef](#)]
- ⁹⁹ Santos, V. C.; Wilson, K.; Lee, A. F.; Nakagaki, S. Physicochemical properties of WO_x/ZrO₂ catalysts for palmitic acid esterification. *Applied Catalysis B: Environmental* **2015**, *162*, 75. [[CrossRef](#)]
- ¹⁰⁰ Lopez, D. E.; Suwannakarn, K.; Bruce, D. A.; Goodwin Jr, J. G. Esterification and transesterification on tungstated zirconia: effect of calcination temperature. *Journal of Catalysis* **2007**, *247*, 43. [[CrossRef](#)]
- ¹⁰¹ Christopher, L. P.; Kumar, H.; Zambare, V. P. Enzymatic biodiesel: Challenges and opportunities. *Applied Energy* **2014**, *119*, 497. [[CrossRef](#)]
- ¹⁰² Agueiras, E. C. G.; Cavalcanti, E. D. C.; Castro, A. M.; Langone, M. A. P.; Freire, D. M. G. Biodiesel production from *Acrocomia aculeata* acid oil by (enzyme/enzyme) hydroesterification process: Use of vegetable lipase and fermented solid as low-cost biocatalysts. *Fuel* **2014**, *135*, 315. [[CrossRef](#)]
- ¹⁰³ Botton, V.; *Tese de Doutorado*, Universidade Federal do Paraná, 2014. [[Link](#)]
- ¹⁰⁴ Zago, E.; Botton, V.; Alberton, D.; Cordova, J.; Yamamoto, C. I.; Côcco, L. C.; Mitchell, D.A.; Krieger, N. Synthesis of ethylic esters for biodiesel purposes using lipases naturally immobilized in a fermented solid produced using *Rhizopus microsporus*. *Energy Fuels* **2014**, *28*, 5197. [[CrossRef](#)]
- ¹⁰⁵ Adachi, D.; Hama, S.; Nakashima, K.; Bogaki, T.; Ogino, C.; Kondo, A. Production of biodiesel from plant oil hydrolysates using an *Aspergillus oryzae* whole-cell biocatalyst highly expressing *Candida antarctica* lipase B. *Bioresource Technology* **2013**, *135*, 410. [[CrossRef](#)]
- ¹⁰⁶ Soares, D.; Pinto, A. F.; Gonçalves, A. G.; Mitchell, D. A.; Krieger, N. Biodiesel production from soybean soapstock acid oil by hydrolysis in subcritical water followed by lipase-catalyzed esterification using a fermented solid in a packed-bed reactor. *Biochemical Engineering Journal* **2013**, *81*, 15. [[CrossRef](#)]
- ¹⁰⁷ Trentin, C. M.; Scherer, R. P.; Rosa, R. D.; Treichel, H.; Oliveira, D.; Oliveira, V. J. Continuous lipase-catalyzed esterification of soybean fatty acids under ultrasound irradiation. *Bioprocess and Biosystems Engineering* **2013**, *37*, 841. [[Link](#)].
- ¹⁰⁸ Zhong, H.; Fang, Z.; Zou, B.; Li, X.; Ouyanga, P.; Guo, K. Studies on the lipase-catalyzed esterification of alkyl oleates in solvent-free systems. *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic* **2013**, *90*, 114. [[CrossRef](#)]
- ¹⁰⁹ Li, A.; Ngo, T. P. N.; Yan, J.; Tian, K.; Li, Z. Whole-cell based solvent-free system for one-pot production of biodiesel from waste grease. *Bioresource Technology* **2012**, *114*, 725. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ¹¹⁰ Meng, Y.; Wang, G.; Yang, N.; Zhou, Z.; Juan, Y.; Liang, X.; Chen, J.; Li, Y.; Li, J. Two-step synthesis of fatty acid ethyl ester from soybean oil catalyzed by *Yarrowia lipolytica* lipase. *Biotechnology for Biofuels* **2011**, *4*, 1. [[CrossRef](#)]
- ¹¹¹ Tran, D.T.; Lin, Y.J.; Chen, C.L.; Chang, J.S. Modeling the methanolysis of triglyceride catalyzed by immobilized lipase in a continuous-flow packed-bed reactor. *Applied Energy* **2014**, *126*, 151. [[CrossRef](#)]
- ¹¹² Veny, H.; Aroua, M. K.; Sulaiman, N. M. N. Kinetic study of lipase catalyzed transesterification of jatropha oil in circulated batch packed bed reactor. *Chemical Engineering Journal* **2014**, *237*, 123. [[CrossRef](#)]
- ¹¹³ Yoshida, A.; Hama, S.; Tamadani, N.; Fukuda, H.; Kondo, A. Improved performance of a packed-bed reactor for biodiesel production through whole-cell biocatalysis employing a high-lipase-expression system. *Biochemical Engineering Journal* **2012**, *63*, 76. [[CrossRef](#)]
- ¹¹⁴ Liu, C. H.; Huang, C. C.; Wang, Y. W.; Lee, D. J.; Chang, J. S. Biodiesel production by enzymatic transesterification catalyzed by Burkholderia lipase immobilized on hydrophobic magnetic particles. *Applied Energy* **2012**, *100*, 41. [[CrossRef](#)]
- ¹¹⁵ Hama, S.; Tamalampudi, S.; Yoshida, A.; Tamadani, N.; Kuratani, N.; Noda, H.; Fukuda, H.; Kondo, A. Process engineering and optimization of glycerol separation in a packed-bed reactor for enzymatic biodiesel

- production. *Bioresource Technology* **2011**, *102*, 10419. [CrossRef]
- ¹¹⁶ Wang, X. Q.; Liu, X.; Zhao, C.; Ding, Y.; Xu, P. Biodiesel production in packed-bed reactors using lipase-nanoparticle biocomposite. *Bioresource Technology* **2011**, *102*, 6352. [CrossRef] [PubMed]
- ¹¹⁷ Rodrigues, R. C.; Pessela, B. C. C.; Volpato, G.; Fernandez-Lafuente, R.; Guisan, J. M.; Ayub, M. A. Z. Two step ethanolysis: A simple and efficient way to improve the enzymatic biodiesel synthesis catalyzed by an immobilized-stabilized lipase from *Thermomyces lanuginosus*. *Process Biochemistry* **2010**, *45*, 1268. [CrossRef]
- ¹¹⁸ Salum, T. F. C.; Villeneuve, P.; Barea, B.; Yamamoto, C. I.; Cocco, L. C.; Mitchell, D. A.; Krieger, N. Synthesis of biodiesel in column fixed-bed bioreactor using the fermented solid produced by *Burkholderia cepacia* LTEB11. *Process Biochemistry* **2010**, *45*, 1348. [CrossRef]
- ¹¹⁹ Sun, T.; Du, W.; Zeng, J.; Dai, L.; Liu, D. Exploring the effects of oil inducer on whole cell-mediated methanolysis for biodiesel production. *Process Biochemistry* **2010**, *45*, 514. [CrossRef]
- ¹²⁰ Dias, G. S.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal do Paraná, 2015. [Link]
- ¹²¹ Klibanov, A. M. Improving enzymes by using them in organic solvents. *Nature* **2001**, *409*, 241. [CrossRef] [PubMed]
- ¹²² Randolph, T. W.; Blanch, H. W.; Prausnitz, J. M.; Wilke, C. R. Enzymatic catalysis in a supercritical fluid. *Biotechnology Letters* **1985**, *7*, 325. [CrossRef]
- ¹²³ Laane, C.; Boeren, S.; Vos, K.; Veeger, C. Rules for optimization of biocatalysis in organic solvents. *Biotechnology Bioengineering* **1986**, *30*, 81. [CrossRef] [PubMed]
- ¹²⁴ Lane, J. Biodiesel 2.0- the next chapter for America's favorite advanced biofuel. Disponível em: <<http://www.biofuelsdigest.com/bdigest/2014/01/20/biodiesel-2-0-the-next-chapter-for-americas-favorite-advanced-biofuel/>>. Acesso em: 12 dezembro 2014.
- ¹²⁵ Sítio da Piedmont Biofuels – clean renewable fuels, Enzymatic Biodiesel, <<http://www.biofuels.coop/enzymatic-biodiesel>> Acesso em: 21 outubro 2016.
- ¹²⁶ Zaks, A.; Klibanov, A. M. Enzyme-catalyzed processes in organic solvents. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **1985**, *82*, 3192. [PubMed]
- ¹²⁷ Jaeger, K. E.; Reetz, M. T. Microbial lipases form versatile tools for biotechnology. *Trends in Biotechnology* **1998**, *16*, 396. [PubMed]
- ¹²⁸ Villeneuve, P.; Muderhwa, J. M.; Graille, J.; Haas, M. J. Customizing lipases for biocatalysis: a survey of chemical, physical and molecular biological approaches. *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic* **2000**, *9*, 113. [CrossRef]
- ¹²⁹ 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. Cadeia do biodiesel da bancada à indústria: uma visão geral com prospecção de tarefas e oportunidades para P&D&I. *Química Nova* **2009**, *32*, 793. [CrossRef]
- ¹³⁰ Meher, L. C.; Sagar, D. V.; Naik, S. N. Technical aspects of biodiesel production by transesterification review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2006**, *10*, 248. [CrossRef]
- ¹³¹ Monteiro, M. R.; Ambrozini, A. R. P.; Liao, L. M.; Ferreira, A. G. Critical review on analytical methods for biodiesel characterization. *Talanta* **2008**, *77*, 593. [CrossRef]
- ¹³² Mittelbach, M. Diesel fuel derived from vegetable oils, VI: Specifications and quality control of biodiesel. *Bioresource Technology* **1996**, *56*, 7. [CrossRef]
- ¹³³ Lôbo, I. P.; Ferreira, S. L. C.; Cruz, R. S. Biodiesel: parâmetros de qualidade e métodos analíticos. *Química Nova* **2009**, *32*, 1596. [CrossRef]
- ¹³⁴ Knothe, G.; Gerpen, J. V.; Krahl, J.; Ramos, L. P., eds.; *Manual de Biodiesel*, 1a. ed., Edgard Blücher: São Paulo, 2006, apêndice B.
- ¹³⁵ Knothe, G. Dependence of biodiesel fuel properties on the structure of fatty acid alkyl esters. *Fuel Processing Technology* **2005**, *86*, 1059. [CrossRef]
- ¹³⁶ Dunn, R. O. Thermal analysis of alternative diesel fuels from vegetable oils. *Journal of the American Oil Chemists' Society* **1999**, *76*, 109. [CrossRef]
- ¹³⁷ Chiu, C.; Shumacher, L. G.; Suppes, G. J.;

- Impact of cold flow improvers on soybean biodiesel blend. *Biomass and Bioenergy* **2004**, *27*, 485. [CrossRef]
- ¹³⁸ Wang, S. L.; Flamberg, A.; Kikabhai, T. Select the optimum pour point depressant. *Hydrocarbon Processing* **1999**, *78*, 59.
- ¹³⁹ Muniz-Wypych, A. S.; *Tese de doutorado*, Universidade Federal do Paraná, 2016.
- ¹⁴⁰ Soldi, R. A.; Oliveira, A. R. S.; Barbosa, R. V.; César-Oliveira, M. A. F. Polymethacrylates: Pour point depressants in diesel oil. *European Polymer Journal* **2007**, *43*, 3671. [CrossRef]
- ¹⁴¹ Fang, L.; Zhang, X.; Ma, J.; Zhang, B. Investigation into a pour point depressant for shengli crude oil. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2012**, *51*, 11605. [CrossRef]
- ¹⁴² Chastek, T. Q. Improving cold flow properties of canola-based biodiesel. *Biomass and Bioenergy* **2011**, *35*, 600. [CrossRef]
- ¹⁴³ Han, S.; Song, Y.; Ren, T. Impact of alkyl methacrylate–maleic anhydride copolymers as pour point depressant on crystallization behavior of diesel fuel. *Energy & Fuels* **2009**, *23*, 2576. [CrossRef]
- ¹⁴⁴ Deshmukh, S.; Bharambe, D. P. Synthesis of polymeric pour point depressants for Nada crude oil (Gujarat, India) and its impact on oil rheology. *Fuel Processing Technology* **2008**, *89*, 227. [CrossRef]
- ¹⁴⁵ Rudnick, L. R.; *Lubricant Additives Chemistry and Applications*, 2a. ed., CRC: Boca Raton, 2008.
- ¹⁴⁶ Song, Y.; Ren, T.; Fu, X.; Xu, X. Study on the relationship between the structure and activities of alkyl methacrylate–maleic anhydride polymers as cold flow improvers in diesel fuels. *Fuel Processing Technology* **2005**, *86*, 641. [CrossRef]
- ¹⁴⁷ Knothe, G.; Dunn, R. O.; Bagby, M. O. The use of vegetable oils and their derivatives as alternative diesel fuels. Disponível em: <<http://www.biodiesel.org/resources>>. Acesso em: 11 novembro 2002.
- ¹⁴⁸ Sítio do Instituto Nacional de Propriedade Intelectual (INPI). Disponível em: <<http://www.inpi.gov.br/>>. Acesso em: 25 outubro 2016.
- ¹⁴⁹ Fremel, T. V.; Zubova, M. A.; Yunovich, M. E.; Mitusova, T. N. Mechanism of action of pour-point depressants. *Chemistry and Technology of Fuels and Oils* **1993**, *29*, 400. [CrossRef]
- ¹⁵⁰ El-Gamal, I. M.; Khidr, T. T.; Ghuiba, F. M. Nitrogen-based copolymers as wax dispersants for paraffinic gas oils. *Fuel* **1998**, *77*, 375. [CrossRef]
- ¹⁵¹ Boshui, C.; Yuqiu, S.; Jianhua, F.; Jiu, W.; Jiang, W. Effect of cold flow improvers on flow properties of soybean biodiesel. *Biomass and Bioenergy* **2010**, *34*, 1309. [CrossRef]
- ¹⁵² Lin, C.; Chiu, C. Burning characteristics of palm-oil biodiesel under long-term storage conditions. *Energy Conversion and Management* **2010**, *51*, 1464. [CrossRef]
- ¹⁵³ Kuzmić, A. E.; Radošević, M.; Bogdanić, G.; Srića, V.; Vuković, R. Studies on the influence of long chain acrylic esters polymers with polar monomers as crude oil flow improver additives. *Fuel* **2008**, *87*, 2943. [CrossRef]
- ¹⁵⁴ Imahara, H.; Minami, E.; Saka, S. Thermodynamic study on cloud point of biodiesel with its fatty acid composition. *Fuel* **2006**, *85*, 1666. [CrossRef]
- ¹⁵⁵ César-Oliveira, M. A. F.; Zaioncz, S.; Oliveira, A. R. S.; Almeida, M. C. R.; Zawadzki, S. F.; Akcelrud, L.; Aguiar, M.; Tabak, D.; Lucas, E. F. Síntese de copolímeros metacrílicos através da modificação química do poli(metacrilato de metila) de massa molar controlada. *Polímeros* **1999**, *9*, 156. [CrossRef]
- ¹⁵⁶ Rashed, M. M.; Kalam, M. A.; Masjuki, H. H.; Rashedul, H. K.; Ashraful, A. M.; Shancita, I.; Ruhul, A. M. Stability of biodiesel, its improvement and the effect of antioxidant treated blends on engine performance and emission. *RSC Advances* **2015**, *5*, 36240. [CrossRef]
- ¹⁵⁷ Yaakob, Z.; Narayanan, B. N.; Padikkaparambil, S.; Unni K. S.; Akbar P. M. A review on the oxidation stability of biodiesel. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2014**, *35*, 136. [CrossRef]
- ¹⁵⁸ Leonardo, R. S.; Murta Valle, M. L.; Dweck, J. An alternative method by pressurized DSC to evaluate biodiesel antioxidants efficiency. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **2012**, *108*, 751. [CrossRef]

- ¹⁵⁹ Chakraborty, M.; Baruah, D.C. Investigation of oxidation stability of Terminalia belerica biodiesel and its blends with petrodiesel. *Fuel Processing Technology* **2012**, *98*, 51. [[CrossRef](#)]
- ¹⁶⁰ Santos, N. A.; Damasceno, S. S.; Araújo, P. H. M.; Marques, V. C.; Rosenhaim, R.; Fernandes, V. J.; Queiroz, N.; Santos, I. M. G.; Maia, A. S.; Souza, A. G. Caffeic acid: An efficient antioxidant for soybean biodiesel contaminated with metals. *Energy & Fuels* **2011**, *25*, 4190. [[CrossRef](#)]
- ¹⁶¹ Dunn, R. O. Oxidative stability of biodiesel by dynamic mode pressurized-differential scanning calorimetry (P-DSC). *Transactions of the ASABE* **2006**, *49*, 1633. [[Link](#)]
- ¹⁶² Knothe, G.; Dunn, R. O. Dependence of oil stability index of fatty compounds on their structure and concentration and presence of metals. *Journal of American Oil Chemists' Society* **2003**, *80*, 1021. [[CrossRef](#)]
- ¹⁶³ Medeiros, M. L.; Cordeiro, A. M. M. T.; Queiroz, N.; Soledade, L. E. B.; Souza, A. L.; Souza, A. G. Efficient antioxidant formulations for use in biodiesel. *Energy & Fuels* **2014**, *28*, 1074. [[CrossRef](#)]
- ¹⁶⁴ Focke, W. W.; Westhuizen, I. V. D.; Grobler, A. B. L.; Nshoane, K. T.; Reddy, J. K.; Luyt, A. S. The effect of synthetic antioxidants on the oxidative stability of biodiesel. *Fuel*, **2012**, *94*, 227. [[CrossRef](#)]
- ¹⁶⁵ Park, J.; Kim, D.; Lee, J.; Park, S.; Kim, Y.; Lee, J. Blending effects of biodiesels on oxidation stability and low temperature flow properties. *Bioresource Technology* **2008**, *99*, 1196. [[CrossRef](#)]
- ¹⁶⁶ Park, S.; Shin, S.; Shin, J.; An, K.; Jun, K. Synthesis of antioxidant and evaluation of its oxidation stability for biodiesel. *Journal of the Korean Society of Tribologists and Lubrication Engineers* **2013**, *29*, 392. [[CrossRef](#)]
- ¹⁶⁷ Wierzbicki, V. Determining the oxidation stability of biodiesel and blends using a new rapid small scale oxidation test (RSSOT) - The PetroOXY. *Journal of ASTM International* **2010**, *7*, 1. [[CrossRef](#)]
- ¹⁶⁸ Knothe, G. Some aspects of biodiesel oxidative stability. *Fuel Processing Technology* **2007**, *88*, 669. [[CrossRef](#)]
- ¹⁶⁹ Ramos, L. P.; Domingos, A. K.; Kucek, K. T.; Wilhelm, H. M. Biodiesel: Um projeto de sustentabilidade econômica e sócio-ambiental para o Brasil. *Revista Biotecnologia Ciência & Desenvolvimento* **2003**, *31*, 28. [[Link](#)]
- ¹⁷⁰ Moser, B. R. Efficacy of gossypol as an antioxidant additive in biodiesel. *Renewable Energy*, **2012**, *40*, 65. [[CrossRef](#)]
- ¹⁷¹ Alberici, R. M.; Simas, R. C.; Abdelnur, P. V.; Eberlin, M. N.; Souza, V.; Sá, G. F.; Daroda, R. J. A highly effective antioxidant and artificial marker for biodiesel. *Energy & Fuels* **2010**, *24*, 6522. [[CrossRef](#)]
- ¹⁷² Karavalakis, G.; Hilari, D.; Givalou, L.; Karonis, D.; Stournas, S. Storage stability and ageing effect of biodiesel blends treated with different antioxidants. *Energy* **2011**, *36*, 369. [[CrossRef](#)]
- ¹⁷³ Domingos, A. K.; Saad, E. B.; Vechiatto, W. W. D.; Wilhelm, H. M., Ramos, L. P. The influence of BHA, BHT and TBHQ on the oxidation stability of soybean oil ethyl esters (biodiesel). *Journal of the Brazilian Chemical Society* **2007**, *18*, 416. [[CrossRef](#)]
- ¹⁷⁴ Gunstone, F. D.; *Rapeseed and canola oil: production, processing, properties and uses*, 1a. ed. CRC: Boca Raton, 2004.
- ¹⁷⁵ Frankel, E. N. Lipid oxidation. *Progress in Lipid Research* **1985**, *23*, 1. [[CrossRef](#)]
- ¹⁷⁶ Mittelbach, M.; Schober, S. The influence of antioxidants on the oxidation stability of biodiesel. *Journal of American Oil Chemists' Society* **2003**, *80*, 817. [[CrossRef](#)]
- ¹⁷⁷ Dunn, R. O. Effect of antioxidants on the oxidative stability of methyl soyate (biodiesel). *Fuel Processing Technology* **2005**, *86*, 1071. [[CrossRef](#)]