UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Programa de Pós-Graduação em Química

Obtenção de biodiesel através da transesterificação do óleo de farelo de arroz utilizando KI/Al_2O_3

João Paulo da Costa Evangelista

Dissertação de Mestrado
Natal/RN, fevereiro de 2011

João Paulo da Costa Evangelista

OBTENÇÃO DE BIODIESEL ATRAVÉS DA TRANSESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO DE FARELO DE ARROZ UTILIZANDO KI/Al_2O_3

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Antonio Souza de Araujo

Co-orientador: Prof. Dr. Luiz Di Souza

Natal – RN

2011

Divisão de Serviços Técnicos

Catalogação da Publicação na Fonte. UFRN / Biblioteca Setorial de Química

Evangelista, João Paulo da Costa.

Obtenção de biodiesel através da transesterificação do óleo de farelo de arroz utilizando KI/Al_2O_3 / João Paulo da Costa Evangelista Natal, RN, 2011.
133 f.

Orientador: Antonio Souza de Araujo.
Co-orientandor: Luiz Di Souza
.

Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Centro de Ciências Exatas e da Terra. Programa de Pós-graduação em Química.

1. Alumina.- Dissertação. 2. Al_2O_3 – Dissertação. 3. KI/Al_2O_3 - Dissertação. 4. Óleo de farelo de arroz – Dissertação. 5. Transesterificação – Dissertação. 6. Biodiesel – Dissertação. I. Araújo, Antonio Souza de. II. Di Souza, Luiz III. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. III. Título.

RN/UFRN/BSE- Química CDU 666.762.11

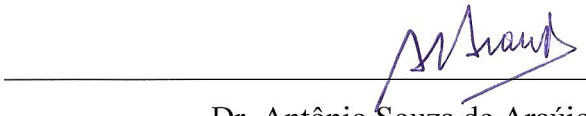
JOÃO PAULO DA COSTA EVANGELISTA

OBTENÇÃO DE BIODIESEL ATRAVÉS DA TRANSESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO DE FARELO DE ARROZ UTILIZANDO KI/AL2O3

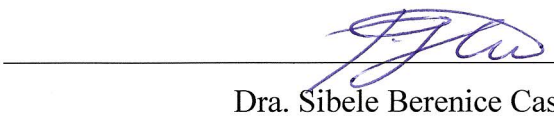
Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, em cumprimento às exigências para obtenção do título de Mestre em Química.

Aprovada em: 25 de fevereiro de 2011.

Comissão Examinadora:

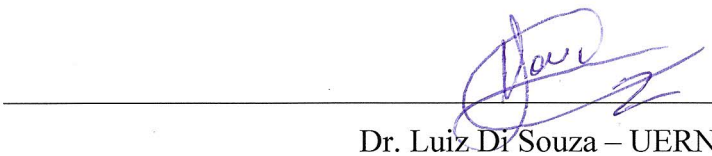


Dr. Antônio Souza de Araújo – UFRN (orientador)



Dra. Sibele Berenice Castellã Pergher – UFRN

Dra. Ana Catarina Fernandes Coriolano – UNP



Dr. Luiz Di Souza – UERN

A minha Mãe pelo carinho e dedicação, sua luta pelo meu sucesso, estando ao meu lado em todas as etapas da minha vida (*in memorian*).

AGRADECIMENTOS

A Deus nosso senhor, pela sua presença viva em todos os momentos de minha vida e que sempre esteve ao meu lado desejando compreensão, respeito, felicidade e fé no meu caminho.

Aos meus pais, Francisco Evangelista e Creusa Adalgisa, pelo apoio em todas as minhas decisões.

Aos meus tios, José Rêgo e Cleide, por todo acompanhamento na minha trajetória acadêmica e de vida.

Aos Professores doutores Antonio Souza de Araújo e Luiz Di Souza, pelo companheirismo, dedicação, amizade e orientação científica ao longo de minha vida acadêmica.

Aos amigos Patrícia, Edjane, Geraldo, Thiago, Vinicius que contribuíram para a realização de estudo.

A Adalgisa, Aline, Ana Beatriz, Ana Cláudia, Anne Gabriella, Aruzza, Camila, Cícero, Júlio, Késia, Larissa, Lidiane, Marcela, Marcílio, Maria Costa, Regineide, Renato, Rennê, Tarcísio, Taísa, que fazem parte do Laboratório de Catálise e Petroquímica pelos bons momentos de convivência e amizade.

A Amanda, André, Camila, Fabíola, Irani, Jiliano Lívia e Mariana, e todos que fazem parte do Laboratório de Combustíveis e Lubrificantes, pela amizade e realização das análises solicitadas.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela bolsa concedida.

A todos aqueles que contribuíram de forma direta ou indiretamente, para a realização desse estudo.

RESUMO

Esse estudo propõe-se a obter um biodiesel a partir da transesterificação do óleo de farelo de arroz com KI/Al_2O_3 verificando a influência de dois de tipos de alumina (Amorfa e Cristalina) na conversão em ésteres metílicos. O catalisador foi sintetizado pelo método de impregnação via úmida. Adicionando 30 mL de uma solução de 35% $KI_{(aq.)}$ em 10 g de alumina, sob agitação constante a 80ºC por 3h. As condições reacionais utilizadas nesse estudo foram otimizadas, como razão molar de metanol:óleo de 15:1, tempo reacional de 8hs e temperatura de refluxo. A quantidade de catalisador foi variada na faixa de 1 a 5% wt. Os materiais sólidos catalíticos foram analisados por: difração de raios-X (DRX), análise termogravimétrica (TG/DTG), adsorção/dessorção de nitrogênio, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e teste de basicidade para identificação da estrutura e sua composição, verificando a presença de sítios básicos. Os resultados mostraram que Al_2O_3(A) apresenta uma estrutura amorfa, alta área superficial e uma melhor atividade catalítica em relação ao catalisador sintetizado com o suporte Al_2O_3(C) que mostrou-se uma estrutura mais cristalina, menor área superficial, dificultando a incorporação dos sítios ativos. O biodiesel obtido com 5% wt. KI/Al_2O_3(A) apresentou propriedades físico-químicas dentro das normas especificadas pela resolução Nº7/2008 da ANP e o melhor rendimento da reação com 95,2%, em conformidade com a medida quantitativa a partir da TG, que exibiu 96,2% de conversão em ésteres metílicos. Foi verificado que com o aumento da quantidade de catalisador na reação, aumenta o teor de ésteres obtidos. A massa específica e a viscosidade cinemática foram reduzidas com o aumento da quantidade de catalisador, indicando um aumento na conversão dos triglicerídeos.

Palavras-chave: Al_2O_3. KI/Al_2O_3. Óleo de farelo de arroz. Transesterificação. Biodiesel.

ABSTRACT

This study proposes to find a biodiesel through transesterification of rice bran oil with KI/Al_2O_3 checking the influence of two types of alumina (Amorphous and Crystalline) for conversion into methyl esters. The catalyst was synthesized by the wet impregnation method. Adding 30 mL of 35% $KI_{(aq.)}$ in 10 g of alumina, under stirring at 80 °C for 3 hours. The reaction conditions used in this study were optimized, with a molar ratio methanol:oil of 15:1, 8 h of reaction time and reflux temperature. The catalyst amount was varied in the range of 1 to 5 % wt. The solid catalysts materials were analyzed by: x-ray diffraction (XRD), thermogravimetry (TG), N_2 adsorption/desorption, scanning electron microscopy (SEM) and basicity, for the identification of its structure and composition, verifying the presence of basic sites. The results showed that Al_2O_3(A) presents an amorphous structure, high surface area and a better catalytic activity, in relation to the catalyst synthesized with Al_2O_3(C) support that proved to have a more crystalline structure, having as well, a lesser surface area, enabling difficulties for the incorporation of active sites. The obtained biodiesel with 5% wt. KI/Al_2O_3(A) presented physicochemical properties within the standards specified by the Resolution N^o 7/2008 ANP and obtained the best reaction yield with 95.2%, according to quantitative measurement from the TG, which showed 96.2% conversion into methyl esters. It was furthermore found that with the increasing amount of the quantity of the catalyst in the reaction, there was also an increase in the ester content obtained. The specific mass and the kinematic viscosity were reduced with the increase of the amount of quantity of the catalyst, indicating an increase in the conversion of triglycerides.

Keywords: Al_2O_3. KI/Al_2O_3. Rice Bran Oil. Transesterification. Biodiesel.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIGURA 1. PLANTA DE ARROZ 28

FIGURA 2. DIVERSIDADE DE CULTIVARES E CORES DE ARROZ. 29

FIGURA 3. ESTRUTURA DO GRÃO DE ARROZ. 31

FIGURA 4. ESTRUTURA DOS PRINCIPAIS ÁCIDOS GRAXOS PRESENTES NO ÓLEO DE FARELO DE ARROZ. 32

QUADRO 1. ALGUNS PROCESSOS PARA PRODUÇÃO BIODIESEL E BIOCMBUSTÍVEIS 35

FIGURA 5. ESTRUTURA CRISALINA DA AL_2O_3. 46

FIGURA 6. ESTRUTURA SUPERFICIAL DO ÓXIDO METÁLICO COM O METANOL ADSORVIDO 50

FIGURA 7. FLUXOGRAMA GERAL DA SÍNTESE DAS AMOSTRAS KI/AL_2O_3. 57

FIGURA 8. DIFRATÔMETRO DE RAIOS X. 58

FIGURA 9. TERMOBALANÇA TG/DTG 59

FIGURA 10. EQUIPAMENTO UTILIZADO PARA AS ANÁLISES SUPERFICIAIS POR ADSORÇÃO/DESSORÇÃO DE N_2 60

FIGURA 11. MICROSCÓPICO ELETRÔNICO DE VARREDURA. 61

FIGURA 12. SISTEMA UTILIZADO NA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO. 62

FIGURA 13. SEPARAÇÃO DA FASE AQUOSA E DOS ÉSTERES METÍLICOS. 63

FIGURA 14. FLUXOGRAMA GERAL DA OBTENÇÃO DO BIODIESEL DE ARROZ UTILIZANDO KI/AL_2O_3. 64

FIGURA 15. ESPECTROFOTÔMETRO DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER 71

FIGURA 16. DIFRATOGRAMAS DE RAIOS-X DAS AMOSTRAS DOS SUPORTES AL_2O_3(A) E AL_2O_3(C). 73

FIGURA 17. DIFRATOGRAMAS DE RAIOS-X DAS AMOSTRAS DOS CATALISADORES KI/AL_2O_3(A) E KI/AL_2O_3(C) 74

FIGURA 18. MODELO PROPOSTO PARA IMPREGNAÇÃO DO KI NA AL_2O_3 PARA FORMAÇÃO DO K_3ALI_6. 76

FIGURA 19. CURVAS TG/DTG DAS AMOSTRAS DOS SUPORTES AL_2O_3(A) E AL_2O_3(C) 77

FIGURA 20. PROPOSTA DE MECANISMO DA DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA DAS AMOSTRAS DE ALUMINA (A E C) 78

FIGURA 21. CURVAS TG/DTG DA AMOSTRA DOS CATALISADORES KI/AL_2O_3(A) E KI/AL_2O_3(A). 79
FIGURA 22. ISOTERMAS DE ADSORÇÃO/DESSORÇÃO DE NITROGÊNIO DAS AMOSTRAS DOS SUPORTES AL_2O_3(A) E AL_2O_3(C)..... 80
FIGURA 23. ISOTERMAS DE ADSORÇÃO/DESSORÇÃO DE NITROGÊNIO DAS AMOSTRAS DOS CATALISADORES KI/AL_2O_3(A) E KI/AL_2O_3(C)..... 81
FIGURA 24. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) DA AMOSTRA DA AL_2O_3(A), (A) 5000X E (B)10000X..... 84
FIGURA 25. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) DA AMOSTRA DE KI/AL_2O_3(A), (A) 1250X E (B) 2500X. 84
FIGURA 26. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) DA AMOSTRA DE AL_2O_3(C), (A) 2500X E (B)10000X..... 85
FIGURA 27. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) DA AMOSTRA DE KI/AL_2O_3(C), (A) 2500X E (B)10000X. 85
FIGURA 28. ESPECTROS DE FT-IR DE TRANSMITÂNCIA SOBREPOSTOS DO ÓLEO E BIODIESEL DE ARROZ SINTETIZADO COM 5% DE KI/AL_2O_3(A)..... 90
FIGURA 29. CURVAS DE TG SOBREPOSTAS DAS AMOSTRAS DE ÓLEO E DOS BIODIESEIS SINTETIZADOS COM O CATALISADOR KI/AL_2O_3(A) VARIANDO A PROPORÇÃO DE 1 A 5%. 91
FIGURA 30. CURVAS DE DTG SOBREPOSTAS DAS AMOSTRAS DE ÓLEO E DOS BIODIESEIS SINTETIZADOS COM O CATALISADOR KI/AL_2O_3(A) VARIANDO A PROPORÇÃO DE 1 A 5%. 91
FIGURA 31. CURVAS DE TG SOBREPOSTAS DAS AMOSTRAS DE ÓLEO E DOS BIODIESEIS SINTETIZADOS COM O CATALISADOR KI/AL_2O_3(C) VARIANDO A PROPORÇÃO DE 1 A 5%. 93
FIGURA 32. CURVAS DE DTG SOBREPOSTAS DAS AMOSTRAS DE ÓLEO E DOS BIODIESEIS SINTETIZADOS COM O CATALISADOR KI/AL_2O_3(C) VARIANDO A PROPORÇÃO DE 1 A 5%. 93
FIGURA 33. RENDIMENTO DO BIODIESEL EM FUNÇÃO DA QUANTIDADE DE CATALISADOR KI/AL_2O_3(A) E KI/AL_2O_3(C) 96
FIGURA 34. CONVERSÃO EM BIODIESEL EM FUNÇÃO DA QUANTIDADE DE CATALISADOR DETERMINADO PELA ANÁLISE DE TG 97
FIGURA 35. MEDIDA DE MASSA ESPECÍFICA EM FUNÇÃO DA QUANTIDADE DE CATALISADOR.... 98

FIGURA 36. MEDIDA DA VISCOSIDADE CINEMÁTICA EM FUNÇÃO DA QUANTIDADE DE CATALISADOR. 99

LISTA DE TABELAS

TABELA 1. NÚMERO DE ÁTOMOS DE CARBONO E DE INSATURAÇÕES NOS ÁCIDOS GRAXOS MAIS PRESENTES NA COMPOSIÇÃO DOS ÓLEOS VEGETAIS E GORDURAS ANIMAIS. 24

TABELA 2. MÉDIA DOS PRINCIPAIS CONSTITUINTES NUTRICIONAIS PRESENTES EM DIFERENTES TIPOS DE ARROZ. 30

TABELA 3. COMPOSIÇÃO QUÍMICA MÉDIA DO ARROZ BRANCO 30

TABELA 4. COMPOSIÇÃO EM ÁCIDOS GRAXOS DO ÓLEO DE ARROZ. 33

TABELA 5. PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DO ÓLEO DE ARROZ..... 34

TABELA 6. EFEITO DA TEMPERATURA E DO TEMPO DE CALCINAÇÃO NA CONVERSÃO DOS TRIGLICERÍDEOS..... 48

TABELA 7. EFEITO DAS CONDIÇÕES REACIONAIS 49

TABELA 8. ANÁLISE ELEMENTAR POR FRX DOS CATALISADORES ANTES E DEPOIS DA TRANSESTERIFICAÇÃO..... 52

TABELA 9. ANÁLISE ELEMENTAR POR FRX DOS CATALISADORES PARA DETERMINAR TEOR RESIDUAL DE POTÁSSIO APÓS REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO. 53

TABELA 10. DADOS QUANTITATIVOS DAS ETAPAS DE PERDA DE MASSA DAS AMOSTRAS DOS SUPORTES Al_2O_3(A) E Al_2O_3(C)..... 77

TABELA 11. DADOS QUANTITATIVOS DAS ETAPAS DE PERDA DE MASSA DAS AMOSTRAS DOS CATALISADORES KI/Al_2O_3(A) E KI/Al_2O_3(C)..... 79

TABELA 12. PROPRIEDADES TEXTURAIS DAS AMOSTRAS DOS SUPORTES Al_2O_3(A) E Al_2O_3(C) ..... .82

TABELA 13. PROPRIEDADES TEXTURAIS DAS AMOSTRAS DOS CATALISADORES KI/Al_2O_3(A) E KI/Al_2O_3(C). 83

TABELA 14. MEDIDAS DAS BASICIDADE DOS SUPORTES E DOS CATALISADORES..... 86

TABELA 15. PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DO ÓLEO E BIODIESEL DE FARELO DE ARROZ. 87

TABELA 16. DADOS QUANTITATIVOS DA ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA DO ÓLEO E BIODIESEL DE ARROZ SINTETIZADOS COM O CATALISADOR KI/Al_2O_3(A). 92

TABELA 17. DADOS QUANTITATIVOS DA ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA DO ÓLEO E BIODIESEL DE ARROZ SINTETIZADOS COM O CATALISADOR KI/Al_2O_3(C) 94

TABELA 18. ANÁLISE QUALITATIVA DA INFLUÊNCIA DA QUANTIDADE DE CATALISADOR NA FORMAÇÃO DO BIODIESEL SINTETIZADO COM KI/Al_2O_3(A)..... 99

TABELA 19. ANÁLISE QUALITATIVA DA INFLUÊNCIA DA QUANTIDADE DE CATALISADOR NA FORMAÇÃO DO BIODIESEL SINTETIZADO COM $KI/Al_2O_3(C)$. 100

LISTA DE REAÇÕES

REAÇÃO 1. CRAQUEAMENTO TERMOCATALÍTICO DE TRIGLICERÍDEOS..... 36

REAÇÃO 2. HIDRÓLISE DOS TRIGLICERÍDEOS..... 37

REAÇÃO 3. ESTERIFICAÇÃO DOS ÁCIDOS GRAXOS 37

REAÇÃO 4. REAÇÃO GERAL DA TRANSESTERIFICAÇÃO DE TRIGLICERÍDEOS, ONDE R1, R2 E R3 REPRESENTAM A CADEIA CARBÔNICA DOS ÁCIDOS GRAXOS, R' A CADEIA CARBÔNICA DOS ÁLCOOIS, GERALMENTE, METIL OU ETIL. 38

REAÇÃO 5. REAÇÃO DE KOH COM ROH, COM CONSEQUENTE INTRODUÇÃO DE ÁGUA NO MEIO REACIONAL DA TRANSESTERIFICAÇÃO DE ÓLEOS VEGETAIS. 41

REAÇÃO 6. SAPONIFICAÇÃO DOS ÉSTERES..... 41

REAÇÃO 7. MECANISMO DA TRANSESTERIFICAÇÃO CATALISADA POR UMA BASE..... 42

REAÇÃO 8. MECANISMO DA TRANSESTERIFICAÇÃO CATALISADA POR UM ÁCIDO. 43

LISTA DE ABREVIATURAS

AGL	Ácidos graxos livres
ANP	Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
Al_2O_3 (A)	Alumina amorfa
Al_2O_3 (C)	Alumina cristalina
ASTM	*American Standards Technical Methods*
B100	Biodiesel puro
BET	Brunauer, Emmett e Teller – equação para o cálculo da área superficial
Dp	Diâmetro de poros
DRX	Difração de raios-X
DTG	Diferencial termogravimétrica
FAME	*Fatty acid methyl esters*
FAEE	*Fatty acid ethyl esters*
FRX	Espectroscopia de Fluorescência de Raios-X
FTIR	*Fourier Transformer Infrared Spectroscopy* – Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier
GC-FID	*Gas Chromatography Flame Ionization Detector* – Cromatografia Gasosa com Detector de Ionização de Chama
IA	Índice de acidez
ICDD	*International Center for Diffraction Data*
IUPAC	*International Union of Pure and Applied Chemistry* – União Internacional de Química Pura e Aplicada
JCPDS	*Joint Committee for Powder Diffraction Studies*
KI	Iodeto de potássio
K_2O	Óxido de potássio
K_3AlI_6	Hexaiodoaluminato de potássio

MEV	Microscopia electronic de varredura
MeOH	Metanol
m_R	Massa residual
PNPB	Plano Nacional de Produção e Uso do Biodiesel
S_{BET}	Área superficial do sólido calculada pela equação BET
TG	Termogravimetria
$T_{MÁX}$	Temperatura do pico da DTG
Vp	Volume total dos poros
XRD	*X-Ray Diffraction*
Wt.	Weight – massa
Δm	Variação da perda de massa
ΔT	Variação da temperatura

SUMÁRIO

1 **INTRODUÇÃO** 17
2 **OBJETIVOS** 20
2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS 20
3 **REVISÃO BIBLIOGRÁFICA** 21
3.1 IMPORTÂNCIA DO BIODIESEL 21
3.2 ÓLEOS VEGETAIS COMO MATÉRIA PRIMA PARA BIODIESEL 23
3.3 O ARROZ COMO MATERIA PRIMA ALTERNATIVA PARA PRODUÇÃO DE ÓLEO 28
3.3.1 **Estrutura e composição do grão** 31
3.3.2 **Características do óleo de arroz** 32
3.4 PRODUÇÃO DO BIODIESEL E OUTROS BIOCOMBUSTÍVEIS 35
3.4.1 **Hidroesterificação** 37
3.4.2 **Transesterificação** 38
3.4.2.1 Catálise Homogênea 40
3.4.2.1.1 **Catálise básica** 40
3.4.2.1.2 **Catálise ácida** 42
3.4.2.2 Catálise Heterogênea 43
3.4.3 **Catalisadores usados em transesterificação heterogênea** 45
3.4.3.1 Suportados em alumina e outros suportes complexos 45
3.4.3.2 Catalisadores feitos de Óxidos Metálicos 50
3.4.3.3 Recuperação de catalisadores 51
3.5 BIODIESEL DE ÓLEO DE ARROZ 53
4 **MATERIAIS E MÉTODOS** 56
4.1 PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES 56
4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES 58
4.2.1 **Difração de Raios-X** 58
4.2.2 **Análise Termogravimétrica** 59
4.2.3 **Adsorção de Nitrogênio** 60
4.2.4 **Microscopia eletrônica de varredura** 61
4.2.5 **Teste de basicidade** 61
4.3 REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO 62

4.3.1 **Condições reacionais** 62
4.4 CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO E BIODIESEL DE ARROZ 65
4.4.1 **Propriedades físico-químicas** 65
4.4.1.1 Massa específica 65
4.4.1.2 Viscosidade cinemática 66
4.4.1.3 Tensão superficial 67
4.4.1.4 Índice de acidez 67
4.4.1.5 Ácidos graxos Livres 68
4.4.1.6 Água e sedimentos 68
4.4.1.7 Teor de umidade 69
4.4.1.8 Índice de saponificação 69
4.4.1.9 Ponto de fulgor e combustão 70
4.4.2 **Rendimento** 71
4.4.3 **Espectroscopia na região do Infravermelho** 71
4.4.3 **Análise termogravimétrica** 72
5 **RESULTADOS E DISCUSSÃO** 73
5.1 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS SÓLIDOS CATALÍTICOS 73
5.1.1 **Difração de Raios-X** 73
5.1.2 **Análise termogravimétrica** 76
5.1.3 **Adsorção/Dessorção de nitrogênio** 80
5.1.4 **Microscopia eletrônica de varredura** 84
5.1.5 **Teste de basicidade** 86
5.2 CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO E BIODIESEL DE ARROZ 87
5.2.1 **Propriedades físico-químicas** 87
5.2.2 **Espectroscopia na região do infravermelho** 89
5.2.3 **Análise termogravimétrica** 91
5.2.4 **Influência da quantidade de catalisador na formação do biodiesel** 95
5.2.5 **Influência da quantidade de catalisador na massa específica e na viscosidade cinemática** 98
6 **CONCLUSÃO** 102
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 104
ANEXOS 126

1 INTRODUÇÃO

Há cerca de 60 anos, teve início a exploração de petróleo para a produção de combustíveis, que tornariam-se hoje os principais "vilões" dos problemas ambientais enfrentados atualmente em nosso planeta. Desde essa descoberta começou uma busca desenfreada para aumento nessa exploração, chegando a denominá-lo de "ouro negro". Esses fatores relacionados ao crescimento vertiginoso da população nos últimos 200 anos, de cerca de 100 mil pessoas, para 7 bilhões atualmente, e o aumento no número de automóveis, desemboca numa emissão sem controles de gases como CO_2, SOx, NOx, entre outros, causadores do efeito estufa, aumento na temperatura média da Terra, dentre outros problemas.

Rudolf Diesel teve a brilhante idéia de testar óleo de amendoim como combustível, no seu motor pela primeira vez em 10 de agosto de 1983 (SHAY, 1993). Desde então, torna-se crescente o uso de óleos vegetais em substituição ao combustível Diesel. Porém, seu uso gerou (e tem gerado) discussões, tais como: o efeito do uso direto do óleo nos motores, quanto sua performace e durabilidade; especificação da preparação desse combustível; necessidade do uso de aditivos; alta viscosidade e baixa volatilização; o seu custo como combustível, competitividade frente ao óleo Diesel.

Entretanto, os óleos vegetais modificados mantêm-se promissores como combustível alternativo para motores Diesel. A transesterificação mostra-se o processo mais viável (economicamente) para a produção desse combustível, que substitua parcialmente os derivados de petróleo, proveniente de fontes renováveis e tecnologia mais limpa.

Desde a década de 70, diversos tipos de óleos vegetais comestíveis foram testados para a produção de biodiesel. Com o início da produção em escala industrial, o preço desses óleos subiu vertiginosamente, provavelmente, devido à concorrência com a indústria alimentícia. Como alternativa os óleos não-comestíveis, gorduras residuais e resíduos oleosos começaram a ser testados, produzindo biodiesel que substitui total ou parcialmente (misturas) os óleos de consumo humano. Dentre as possibilidades destacam-se: os óleos de pinhão manso e mamona, gordura animal (sebo bovino), óleos de frituras, microalgas, etc. O óleo de arroz, extraído do farelo (que geralmente era destinado para ração animal), é uma dessas alternativas. No Brasil a maior produção de arroz encontra-se na região Sul, principalmente

no Rio Grande do Sul. Esse óleo apresenta composição química semelhantes aos óleos mais comuns, cerca de 80% dos seus triglicerídeos são insaturados. Apesar de estar propensa a oxidação, a presença de antioxidantes naturais que inibem esse processo, por isso o óleo do farelo de arroz produz um biodiesel com excelentes propriedades físico-químicas (SINHA et al., 2008). O biodiesel do óleo do farelo de arroz mostra-se como biocombustível de alta qualidade e propício para ser utilizado em misturas com outras oleaginosas ou com o diesel mineral.

O processo convencional (ou industrial) para a produção de biodiesel ocorre pela transesterificação de óleos vegetais com álcool na presença de um catalisador básico homogêneo, principalmente, os hidróxidos de sódio e potássio. Esse sistema apresenta problemas, principalmente de ordem ambiental, como o excesso de água residual, e a eliminação direta (sem recuperação) do catalisador homogênea. Uma alternativa para esses problemas é a utilização de catalisadores heterogêneos. Estudos têm se concentrado na síntese e desenvolvimento de catalisadores sólidos que apresentem alta atividade catalítica, que possa ser reutilizado, de fácil recuperação, não necessitando de excesso de água para sua lavagem. A incorporação de metais, geralmente metais alcalinos e alcalinos-terrosos, em materiais microporosos ou mesoporosos tem futuro promissor, já apresentando resultados semelhantes ao de catalisadores homogêneos (KIM et al., 2004) e até superiores (LIU et al., 2007) em relação a conversão de triglicerídeos. Esses metais possibilitam um aumento na atividade catalítica, formando óxidos desses metais que são os sítios ativos para essa reação.

Nesse contexto, o potássio incorporado em alumina (K/Al_2O_3) já apresenta resultados importantes na transesterificação de óleos vegetais, é geralmente sintetizado por calcinação de alumina impregnada com uma fonte de potássio (Hidróxidos, Fluoretos, Iodetos, Nitratos, Cloretos, Carbonatos), onde o precursor influencia diretamente na atividade catalítica do material. Outro fator importante são as condições reacionais. Sabendo que o sistema reacional tende a manter-se em equilíbrio, a menos que uma de suas variáveis seja perturbada, no sentido de deslocar esse equilíbrio no sentido de formar mais produtos. Partindo desse pressuposto, algumas das condições reacionais foram estudadas para a transesterificação: Razão molar de metanol/óleo, temperatura e tempo de reação, tempo de calcinação e quantidade de catalisador. Baseando-se nas pesquisas com esses fatores, percebe-se que quando aumentados “tendem” a deslocar o equilíbrio de forma a se obter mais biodiesel.

Vários trabalhos estudaram a influência da quantidade de catalisador e concluíram que o excesso da quantidade de catalisador aumenta o rendimento/conversão em biodiesel (BENJAPORNKULAPHONG et al., 2009; BOZ et al., 2009). No entanto, alguns estudos indicam comportamento distinto, em que o excesso de catalisador diminui o teor de biodiesel obtido (HAN et al., 2009; NOIROJ et al., 2009; XIE; LI, 2006a; VYAS et al., 2009; XIE et al., 2006b; VERZIU et al., 2009), o que, possivelmente, foi um efeito da mistura dos reagentes envolvidos, produtos e catalisador sólido.

Esses resultados indicam a necessidade de novas pesquisas na área.

2 OBJETIVOS

Desenvolver e aplicar um catalisador iodeto de potássio impregnado em dois diferentes tipos suporte de alumina (KI/Al_2O_3) na transesterificação do óleo de farelo de arroz, caracterizando o biodiesel obtido.

2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar os catalisadores KI/Al_2O_3 com soluções a 35% (em massa) de KI, usando dois tipos de suporte de alumina;
- Avaliar a influência da natureza da Alumina (A e C) na conversão dos triglicerídeos de acordo com o desempenho catalítico do KI/Al_2O_3 nas mesmas condições reacionais;
- Caracterizar química e estruturalmente os catalisadores sintetizados, por: Difração de raios-X (DRX), análise térmica (TG/DTG), microscopia eletrônica de varredura (MEV), adsorção e dessorção em nitrogênio a -196 ºC e teste de basicidade;
- Aperfeiçoar as condições da reação de transesterificação do óleo de farelo de arroz usando os dois catalisadores KI/Al_2O_3 (A e C), avaliando a influência da quantidade de catalisador nas proporções de 1% a 5% em massa;
- Relacionar a conversão obtida com a análise Termogravimétrica (TG) com o rendimento da reação;
- Caracterizar o óleo e biodiesel de farelo de arroz de acordo com as análises: massa específica, viscosidade cinemática, tensão superficial, água e sedimentos, índice de acidez, ácido graxos livres, índice de saponificação, ponto de fulgor e combustão, rendimento, espectroscopia na região do infravermelho, análise termogravimétrica.

3 REVISÃO BIOBLIOGRÁFICA

3.1 IMPORTÂNCIA DO BIODIESEL

O crescimento na economia é sempre acompanhado de um aumento proporcional nos transportes que aumentam o consumo de combustíveis fósseis. Assim, aumentam os problemas ambientais (aquecimento global, chuva ácida, mudanças climáticas) relacionados à poluição causada pela queima desses combustíveis, fazendo com que surjam, cada vez mais, iniciativas para potencializar o uso de energias renováveis e limpas ou menos poluentes. Isso tem estimulado o recente interesse por fontes alternativas que substituam os combustíveis fósseis.

A utilização das energias renováveis também está aliada a possibilidade de futura ausência dos combustíveis fósseis (por serem recursos não-renováveis), além de uma política ambiental protetiva.

Considerado um combustível alternativo, ambientalmente favorável e competitivo tecno-economicamente, o biodiesel (mistura de ésteres obtidos na reação de transesterificação de ácidos vegetais ou gordura animal) aparece como possível fonte energética alternativa viável.

Neste contexto, os biocombustíveis obtidos a partir de espécies vegetais e/ou animais estão adquirindo um papel relevante como alternativa aos combustíveis derivados do petróleo (ALBUQUERQUE, 2008). Para Pinto et al., (2005) o Biodiesel, forma de energia biodegradável, consiste de mono alquil ésteres de ácidos graxos derivados de fontes como óleos vegetais e gorduras animais. É um combustível semelhante ao diesel proveniente do petróleo nas propriedades de combustão, mas essencialmente livre de enxofre (CANTRELL et al., 2005). Possui propriedades físico-químicas similares ao diesel mineral, no entanto, algumas propriedades podem ser superiores a estas, como alto ponto de fulgor, baixa concentração de enxofre, alta lubricidade e número de cetano (HELWANI et al., 2009).

Os óleos vegetais são renováveis e largamente disponíveis podendo ser obtidos a partir de uma variedade de fontes ambientalmente favoráveis, consequentemente, causando menos prejuízos ambientais do que o diesel (MURUGESAN et al., 2009).

Ao contrário do combustível fóssil, o CO_2 liberado na queima do biodiesel é reciclado por absorção durante o crescimento das oleaginosas. Há um equilíbrio entre a massa de carbono fixada e aquela liberada ou dispersa na atmosfera, o que torna a produção de biodiesel um processo cíclico que auxilia na minimização do efeito estufa (SOLDI, 2006).

Atualmente, o Brasil tem se mostrado como uma potência na produção de biocombustíveis, especialmente, etanol, com metas ambiciosas para o biodiesel. Neste sentido, foi lançado em dezembro de 2004, o Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB). Dentre os objetivos econômicos da produção do biodiesel, o principal objetivo social foi o desenvolvimento regional via promoção da agricultura familiar. O PNPB incentiva pesquisas de projetos relacionados com biodiesel em toda a cadeia produtiva deste e estimula a demanda do mercado para biodiesel na matriz energética Brasileira (POUSA et al., 2007).

O PNPB define biodiesel como sendo: "Combustível biodegradável derivado de fontes renováveis como óleos vegetais e gorduras animais que, estimulados por um catalisador, reagem quimicamente com álcool". Existem diferentes espécies de oleaginosas no Brasil das quais se podem produzir o biodiesel, entre elas: mamona, dendê, girassol, babaçu, soja e algodão. Em função destas inúmeras matérias primas e de seu vasto potencial agrícola ainda inexplorado o Brasil tem sido apontado como o futuro líder na produção de biodiesel.

A partir de 1º de janeiro de 2010, estabeleceu-se em 5% o percentual mínimo obrigatório de adição de biodiesel ao diesel, no Brasil. O maior aproveitamento do biodiesel na matriz energética brasileira tem enorme importância econômica e estratégica para o país (UBRABIO, 2009).

Nos últimos anos o biodiesel tem despertado o interesse de cientistas do mundo todo, e vem sendo amplamente investigado. O número de artigos científicos a respeito do assunto vem aumentando de forma significativa, ao longo dos últimos cinco anos (PINTO et al., 2005).

O biodiesel é obtido através dos processos de craqueamento, esterificação ou transesterificação, sendo esta a mais utilizada na indústria atualmente. O uso de óleos vegetais ganhou importância do setor energético no final do século XX, e surge como alternativa para os problemas ambientais, e como substituto (mesmo de forma parcial) a um derivado de um recurso mineral não-renovável (diesel). Dessa forma, esforços devem ser concentrados em pesquisas nessa área, no âmbito de melhoramento genético e de cultivo, para melhor utilização dessas oleaginosas na obtenção de biomassas.

3.2 ÓLEOS VEGETAIS COMO MATÉRIA PRIMA PARA BIODIESEL

Triacilgliceróis, ou simplesmente, óleos vegetais ou gorduras animais são misturas de ácidos carboxílicos de cadeia longa, solúveis em solventes apolares. Os óleos são líquidos a temperatura ambiente, e as gorduras são sólidas. Isso decorre, da gordura ter ácidos graxos saturados que empacotam de maneira eficiente em cristais, apresentando forças de Van Der Walls grandes, que por este motivo têm pontos de fusão mais altos. As ligações duplas do ácido graxo insaturado impõem uma curvatura rígida à cadeia de carbono, diminuindo as forças de Van Der Walls entre as moléculas, por isso, apresentam ponto de fusão mais baixo, sendo líquidos na temperatura ambiente (SOLOMONS; FRYHLE, 2006).

As moléculas de triglicerídeos têm massa molecular elevada, geralmente entre 800 e 900 $g.mol^{-1}$. As composições dos ácidos graxos presentes nos diferentes óleos vegetais variam no tipo de ácidos presentes e na quantidade relativa destes nos vários óleos. Os principais ácidos graxos presentes nos óleos vegetais e gorduras animais são mostrados na Tabela 1.

Tabela 1. Número de átomos de carbono e de insaturações nos ácidos graxos mais presentes na composição dos óleos vegetais e gorduras animais (LUZ JR, 2010)

Ácido Graxo	**Nº de Carbonos (nº de insaturações)**
Butírico	4 (0)
Capróico	6 (0)
Caprílico	8 (0)
Cáprico	10 (0)
Láurico	12 (0)
Mirístico	14 (0)
Palmítico	16 (0)
Esteárico	18 (0)
Araquídico	20 (0)
Lignocérico	22 (0)
Palmitoléico	16 (1)
Oléico	18 (1)
Linoléico	18 (2)
Linolênico	18 (3)
Ricinoléico*	18 (1)

* Além da insaturação no carbono nove, o ácido ricinoléico tem uma hidroxila no carbono 12.

A produção mundial de óleos vegetais é estimada em 144,8 milhões de toneladas por ano, e o Brasil responde por cerca de 8 % dessa produção (FAO, 2009).

Esta quantidade é insuficiente para atender as demandas do seu uso como energia. Assim, para que o uso de óleos vegetais se consolide como matéria prima para combustível é necessário um maior interesse em ampliar a produção de grãos para a produção de óleos (especialmente de grãos que produzam óleo não comestível, evitando a competição direta com a alimentação e aumento no preço dos alimentos). O desenvolvimento de novas espécies, em especial aquelas mais produtivas em óleo, é necessário e fundamental para consolidar o seu uso como combustível.

O uso de óleos vegetais como os de soja, palma, girassol, amendoim e oliva como combustível alternativo tem, aproximadamente, 100 anos, quando o inventor Rudolph Diesel testou pela primeira vez óleo de amendoim, nos seus motores de compressão-ignição (PINTO et al., 2005). Entretanto, o uso direto de óleos vegetais, os quais têm características físico-químicas inadequadas como alta viscosidade e baixa volatilidade acarretam em diversos problemas ao motor, como: alto teor de depósito de carbono, queima incompleta e dificuldade de volatilização do combustível (MURUGESAN et al., 2009), fazendo com que a eficiência do motor seja bem menor que com o uso de diesel.

As causas destes problemas foram atribuídas à polimerização dos triglicerídeos, por meio de suas duplas ligações, que conduzem à formação de depósitos, assim como à baixa volatilidade e a elevada viscosidade dos óleos vegetais que geram problemas na atomização do combustível diminuindo a eficiência da queima e gerando resíduos fuliginosos (MEIRELLES, 2007). Esses fatores contribuem para direcionar o uso desses óleos no desenvolvimento de combustíveis alternativos em que, esses fatores se aproximem mais do diesel, o que pode ser feito via reação química que transforma os ácidos graxos em ésteres diminuindo a viscosidade e aumentando a volatilidade.

Além dos triglicerídeos, os óleos geralmente contêm ácidos graxos livres, fosfolipídios, esteróis, água, odores e outras impurezas. Mesmo os óleos e gorduras refinados contêm pequenas quantidades de ácidos graxos livres e água. Os ácidos graxos livres e a água têm efeitos significativos na transesterificação de glicerídeos (ver reações 5 e 6, pág. 45) com alcoóis usando catalisadores homogêneos ácidos ou alcalinos (MA; HANNA, 1999).

Diversas pesquisas vêm sendo realizadas utilizando óleos e gorduras na obtenção de biodieseis, elas incluem, óleo de soja (GOFF et al., 2004; KOUZU et al., 2008; LI; XIE, 2006; LIU et al., 2007; LIU et al., 2008; XIE; LI, 2006a; XIE; LI, 2006b; XIE et al., 2006a;

XIE et al., 2006b; 14,15); óleo de algodão (CHEN et al., 2007; GEORGOGIANNI et al., 2008); óleo de canola (BOZ; KARA, 2009), óleo de colza (HAN; GUAN, 2009; LIU et al., 2009; MA et al., 2008); óleo de palma (BENJAPORNKULAPHONG et al., 2009; BAROUTIAN et al., 2008; JITPUTTI, 2006; NGAMCHARUSSRIVICHAI et al., 2008; NOIROJ et al., 2009; TRAKARNPRUK; PORNTANGJITLIKIT, 2008); óleo de coco (JITPUTTI, 2006), óleo de girassol (LUKIC´ et al., 2009; 19-21); óleo de pinhão manso (LU et al., 2009; TAPANES et al., 2008; VYAS et al., 2009; TIWARI et al., 2007); óleo de mamona (CONCEIÇÃO et al., 2007); óleo de fritura (MENGA et al., 2008; PENG et al., 2008; GEORGOGIANNI et al., 2009; YAN et al., 2009); gorduras animais (BIANCHI et al., 2010), microalgas (UMDU et al., 2009).

No Brasil, desde 2005, Souza e colaboradores tem estudado diferentes oleaginosas para a produção de biodiesel. Teve início com a utilização de oleaginosas comestíveis, tais como: girassol, algodão, milho, soja (SOUZA, et al., 2007; EVANGELISTA et al., 2006). Porém, o uso de plantas oleaginosas não utilizadas em alimentação humana tem sido considerado a alternativa viável para a produção de biodiesel no Brasil. Assim, ressaltando essa necessidade de substituição da matéria-prima, foram desenvolvidos trabalhos com oleaginosas não comestíveis, como a mamona e o pinhão manso. Entre as espécies vegetais, a mamona (*Ricinus communis* L.) apresenta o maior teor de óleo e alta lubricidade, apresentando boas perspectivas para a produção de biodiesel. Por todos estes motivos e por acreditar que a mamona tinha o poder de fixar o homem no campo, por aumentar a sua renda, o Governo incentivou o seu plantio no nordeste visando à produção de biodiesel (EVANGELISTA *et al*., 2008d). Vários estudos com mamona foram realizados, como: Zoneamento do cultivo da mamona no RN (EVANGELISTA et al., 2008c; EVANGELISTA et al., 2007; SOUSA JUNIOR et al., 2007a; SANTOS et al., 2007a), influência do método de extração (SANTOS et al., 2007b), caracterização físico-química do óleo (SOUSA JUNIOR et al., 2007b; EVANGELISTA et al., 2006) e biodiesel de mamona (EVANGELISTA et al., 2006). No entanto, os resultados obtidos nestes trabalhos mostram que a qualidade do óleo de mamona não é a mais apropriada para a produção de biodiesel, bem como é necessário o desenvolvimento de novos genótipos e tratos culturais para se adaptar a mamona para este fim. Além disso, o óleo de mamona é considerado um óleo "Nobre", sendo muito utilizado para a produção de cosméticos, não viabilizando economicamente seu uso como biocombustível quando comparado ao preço do diesel mineral.

Recentemente, estudou-se o óleo de pinhão manso e seu biodiesel, quanto às propriedades físico-químicas do óleo (EVANGELISTA et al., 2009a) e do biodiesel (EVANGELISTA et al., 2009a; EVANGELISTA et al., 2008a; EVANGELISTA et al., 2008b; ARAUJO, et al., 2009; GOMES et al., 2008), influência do método de extração do óleo (EVANGELISTA et al., 2009b) e armazenamento das sementes (EVANGELISTA et al., 2009b; EVANGELISTA et al., 2009c). Os resultados mostraram biodiesel de pinhão manso de alta qualidade, ou seja, dentro das normas específicas.

Apesar das pesquisas com fontes alternativas (comestíveis, não comestíveis, origem animal, microalgas, etc.) ainda não há matéria-prima suficiente para suprir a necessidade da indústria de combustível. No Brasil a produção anual com 1,16 bilhões de litros produzidos de biodiesel assumiu o 4º lugar no ranking entre os maiores produtores do mundo (GOES et al., 2010).

Dessa forma, a enorme demanda de óleo fez com que a produção industrial fosse voltada para oleaginosas que são cultivadas em larga escala no local, oferecendo fonte segura e vantagens logísticas como a soja no Brasil. Segundo a FAO (2010) sua produção nacional em 2009 foi de aproximadamente 57 milhões de toneladas.

No entanto, o interesse de utilizar misturas de óleos vem crescendo, com isso, oleaginosas comestíveis (soja, algodão e girassol), podem ser misturadas a fontes não comestíveis (mamona, pinhão manso, microalgas, gordura animal), com o intuito de diminuir a dependência por óleos utilizados na alimentação, que ocasionam aumentos nos preços desses óleos.

Outra possibilidade que começa a ser explorada é a produção de óleo a partir de materiais que não eram explorados para este fim, como o óleo extraído do farelo de arroz. Este pode ser uma alternativa viável a ser utilizado para produzir energias renováveis.

3.3 O FARELO DE ARROZ COMO MATERIA PRIMA ALTERNATIVA PARA PRODUÇÃO DE ÓLEO

O arroz (ver Figura 1) é uma planta da família das gramíneas, constituído por sete espécies, sendo que a mais comum recebe o nome científico de *Oryza sativa* Linn. É um dos alimentos mais consumidos e importantes do mundo, fornecendo cerca de metade das calorias diárias a metade da população mundial e uma importante fonte de nutrição, em especial, na Ásia e América Latina.

Figura 1. Planta de arroz

A produção mundial de arroz chega a aproximadamente 674 milhões de toneladas/ano. A china é o maior produtor e consumidor, o Brasil é o 8º na produção mundial com mais de 12,6 milhões de toneladas, mais de 2 % da produção mundial (FAO, 2010b). A região Sul, mais especificamente, o Rio Grande do Sul (RS), responde por 60% da produção no Brasil (WALTER et al., 2009).

Com diversos cultivares espalhados no mundo, o arroz apresenta diferentes cores, como: branco, verde, marrom, vermelho, roxo e preto (ver Figura 2).

Figura 2. Diversidade de cultivares e cores de arroz. fonte: IRRI, 2010.

Melissa Walter (2009) diz que, embora o arroz com pericarpo vermelho e preto seja normalmente visto como problema na orizicultura, em diversos países estes grãos são utilizados na alimentação, principalmente em países asiáticos, mas também na região Nordeste do Brasil, onde o consumo de arroz vermelho é um hábito alimentar da população local.

A Tabela 2 mostra os valores nutricionais dos diversos tipos de arroz.

Tabela 2. Média dos principais constituintes nutricionais presentes em diferentes tipos de arroz (FAO, 2004)

Tipo de arroz	Proteína (g/100g)	Ferro (mg/100g)	Zinco (mg/100g)	Fibra (g/100g)
Branco – polido	6,8	1,2	0,5	0,6
Marrom	7,9	2,2	0,5	2,8
Vermelho	7,0	5,5	3,3	2,0
Roxo	8,3	3,9	2,2	1,4
Preto	8,5	3,5	-	4,9

A tabela acima indica que os arrozes não processados, como o vermelho e o preto, são mais nutritivos que o processado, o branco polido.

A composição química média do arroz branco é mostrada na tabela 3.

Tabela 3. Composição química média do arroz branco.

Composição	% em massa
Água	12,3 g
Hidratos de Carbono	70 - 77 g
Proteínas	7,6 g
Fibra	0,2 g
Lipídios	1,7 g
Sais Minerais	0,5 g

Fonte: http://www.herba.es/elarroz/indexelarroz.htm

Os hidratos de carbono, ou seja, o amido é o componente em maior quantidade no grão de arroz, outros constituintes em menores quantidades são mencionados: sais minerais, água, proteínas, lipídios e fibras. Os lipídios formam o grupo que apresenta os triglicerídeos. Vale ressaltar, que esses valores são uma média para o grão de arroz, não se enquadrando nele os valores para o farelo, de onde, é também extraído óleo.

3.3.1 Estrutura e composição do grão

O grão de arroz (isento de água) é constituído basicamente por: 70-72% de endosperma (grão); 20% de casca; 7-8% de farelo e 2-3% de embrião ou gérmen (WALTER, 2009).

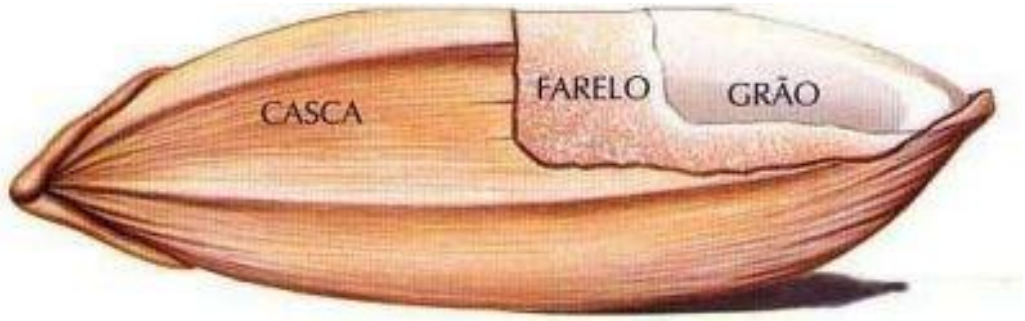


Figura 3. Estrutura do grão de arroz (Adaptado do portal são Francisco, 2010).

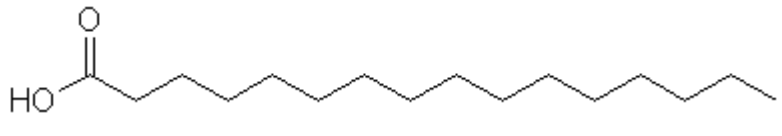
No beneficiamento, primeiramente, o arroz é secado, para remoção da umidade presente. Após essa etapa, inicia-se o descascamento, separação da casca do resto do grão, esse processo requer muito cuidado para evitar a quebra dos grãos. Em seguida, o grão passa por um processo de brunição, onde dos grãos inteiros se retira uma parte chamada de farelo, o qual é aspirado por um exaustor, sendo posteriormente, ensacado e vendido para empresas de ração animal ou para extração de óleos.

O farelo de arroz apresenta 15-28% de óleo (WALTER, 2009; ZULLAIKAH et al., 2005; SINHA et al., 2008). Considerando a produção brasileira de 12.6 milhões de toneladas

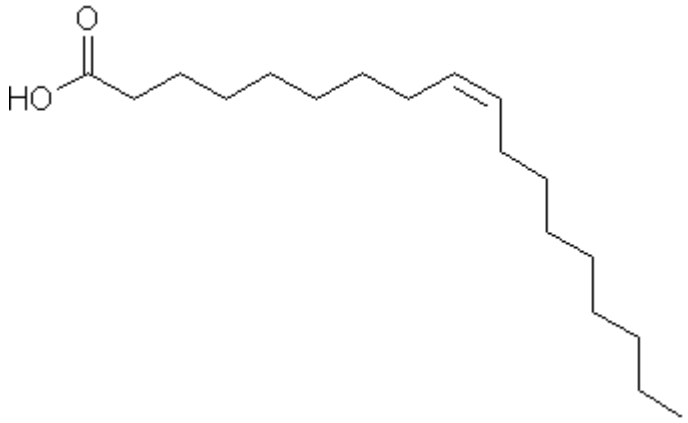
de arroz, isto significa algo em torno de 0,2 milhões de toneladas de óleo produzidos no Brasil, ou seja, uma enorme fonte de óleo vegetal.

3.3.2 Características do óleo de arroz

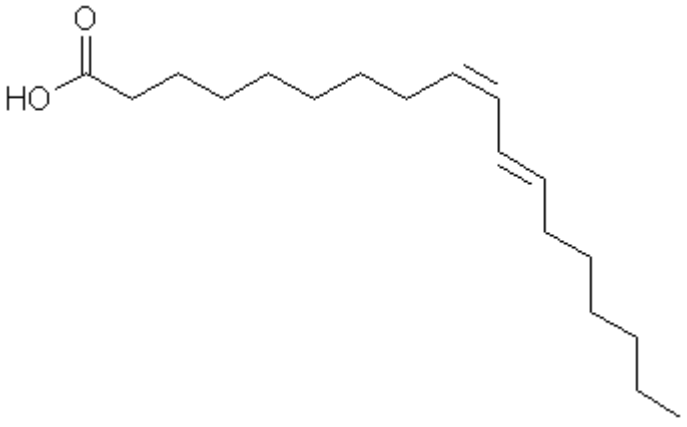
O óleo extraído do farelo de arroz é constituído majoritariamente por triglicerídeos de ácido palmítico, oléico e linoléico (SARAVANAN, et al., 2010; RASHID, et al., 2009; SRIVASTAVA et al., 2000; ZULLAIKAH et al., 2005; CHOTIMARKORN; SILALAI, 2008; EINLOFT et al., 2008; LIN et al., 2009; SILVA; et al., 2008). As estruturas desses ácidos são mostradas na Figura 4 e na Tabela 4:



Ácido Palmítico (C16:0)



Ácido Oléico (C18:1)



Ácido Linoléico (C18:2)

Figura 4. Estrutura dos principais ácidos graxos presentes no óleo do farelo de arroz.

Tabela 4. Composição em ácidos graxos do óleo de arroz (SARAVANAN et al., 2010).

Ácido graxo	Nº de C:Duplas ligações	Fórmula molecular	%, em massa
Palmítico	C16:0	$C_{16}H_{32}O_2$	17,7
Esteárico	C18:0	$C_{18}H_{36}O_2$	2,2
Oléico	C18:1	$C_{18}H_{34}O_2$	40,6
Linoléico	C18:2	$C_{18}H_{32}O_2$	35,6
Linolênico	C18:3	$C_{18}H_{32}O_2$	1,8

De acordo com a Tabela 4, o óleo de arroz apresenta aproximadamente 80% de ácidos graxos insaturados, tornando esse óleo propenso à oxidação. Entretanto, a presença de antioxidantes naturais no próprio óleo de arroz inibe esse processo. Compostos antioxidantes tais como: Oryzanol, tocoferois, tocotrienois, fitoesterois, polifenólicos (CHOI, et al., 2007; CICERO, et al., 2001; KRISHNA, 2002; CHOTIMARKORN; SILALAI, 2008; XU; GODBER, 1999) são encontrados no seu óleo.

O óleo de farelo de arroz é comestível e em decorrência da presença desses compostos, tem aumentado a sua procura, principalmente no Japão, onde é conhecido por "óleo saudável", devido ao fato de diminuir o nível de colesterol e o risco de doenças cardiovasculares (WALTER, 2009). Devido a sua composição favorável de ácidos graxos e ocorrência biológica natural de antioxidantes, é considerado como o mais nutricional dos óleos comestíveis (GOFFMAN et al., 2003).

As propriedades físico-químicas do óleo de arroz, estudadas por diferentes pesquisadores (SINHA et al., 2008; EEVERA et al., 2009) estão apresentadas na Tabela 5.

Tabela 5. Propriedades físico-químicas do óleo de arroz (SINHA et al., 2008).

Propriedades	**Método**	**Valor**
Massa especifica a 30ºC (g/cm^3)	-	0,920
Viscosidade Cinemática a 40ºC (cSt)	ASTM D 445	43,52
Nº Cetano	ASTM D 613	50,1
Ponto de Névoa (ºC)	ASTM D 2500	13
Ponto de Fluidez (ºC)		1
Ponto de Fulgor (ºC)	ASTM D 93	316
Ponto de Combustão (ºC)		337
Resíduo de carbono (% w/w)	ASTM D 189	0,6
Poder calorífico (MJ/kg)	ASTM D 240	41,1
C (%w/w)	Análise Elementar	74,13
H	Análise Elementar	11,0
N	Análise Elementar	1,34
O	Análise Elementar	12,25

O óleo de arroz apresenta um teor de ácidos graxos livres menor que 10% (JU; VALI, 2005), o que apresenta baixo teor de AGL é processado para ser consumido, como alimento e o óleo com alto teor de AGL possui um grande potencial para produção de biodiesel.

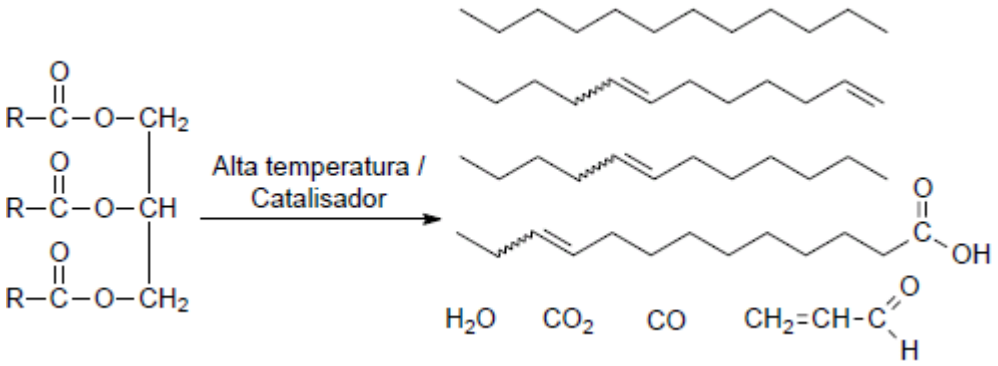
3.4 PRODUÇÃO DO BIODIESEL E OUTROS BIOCOMBUSTÍVEIS

Apesar do enorme crescimento científico sobre o biodiesel nos últimos 30 anos, a produção em escala industrial não sofreu nenhuma grande reviravolta em relação ao desenvolvimento inicial do combustível. O processo industrial é o mesmo, transesterificação utilizando um óleo vegetal comestível (como soja, girassol e algodão) com um catalisador básico homogêneo. Existem em nível tecnológico, várias inovações em relação ao processo de obtenção, ainda sem uso em escala industrial, como mostrado no quadro abaixo:

Químicos	Bioquímicos	Termoquímicos	Outros
•Transesterificação básica; •Transesterificação ácida; •Esterificação ácida (HIdroesterificação).	•Transterificação enzimática.	•Craqueamento térmico; •Craquemento Termocatalítico; •Hidrocraqueamento	• Diluição; •Microemulsão; • Transesterificação *in situ*; • Transesterificação em fluido supercrítico.

Quadro 1. Alguns processos de obtenção de biodiesel.

O processo de craqueamento térmico ou pirólise de óleos vegetais e ou gorduras animais consiste na transformação, a elevadas temperaturas (300 a 700 ºC), dos constituintes destes em diversos tipos de hidrocarbonetos e compostos oxigenados (Reação 1). Quanto ao craqueamento termocatalítico, a presença de um catalisador não altera significativamente a composição dos produtos, no entanto, altera a distribuição dos mesmos. O líquido orgânico derivado dos craqueamentos térmicos e termocatalíticos são denominados de Diesel verde. (LUZ JR, 2010).



Reação 1. Craqueamento termocatalítico de triglicerídeos (POUSA, 2007).

Considerado como biomassa de segunda geração, o hidrocraqueamento ou convencionalmente chamado de H-BIO, é um processo que consiste da hidrogenação dos óleos vegetais seguida de uma isomerização, ou somente da isomerização de gorduras animais. Em ambos os processos são formados hidrocarbonetos semelhantes ao diesel.

O óleo vegetal diluído em diesel apresenta bons resultados, com testes em motores mostrando que a utilização de misturas de 10% ou 20% de óleo vegetal em diesel não causa perda de força e nem tem necessidade de alteração ou ajustamento do motor. Os resultados experimentais mostram um combustível de baixa viscosidade e boa performace do motor quando mantido alta porcentagem do diesel.

Na transesterificação em fluido supercrítico, a utilização de solventes em condições de altas temperaturas e pressões, facilita os processos de separação e purificação, resultando em biodiesel com alta pureza, diminuindo os custos operacionais. Lim et al. (2010) propuseram um método de produção de biodiesel utilizando um tratamento supercrítico para 300 ºC, 240 MPa e tempo de operação de 45-80 min. A transesterificação do óleo de pinhão manso foi realizada *in situ* em uma razão de metanol para o sólido de 10.0 ml/g e 2.5 ml/g de hexano para a semente. Alta eficiência da extração do óleo e rendimento do biodiesel, com 105,3% e 103,5% respectivamente, que excedeu o rendimento teórico calculado com base na extração do óleo. Outros solventes podem ser utilizados como gás carbônico liquido (HENGWEN et al., 2005) e etanol (MADRAS et al., 2004).

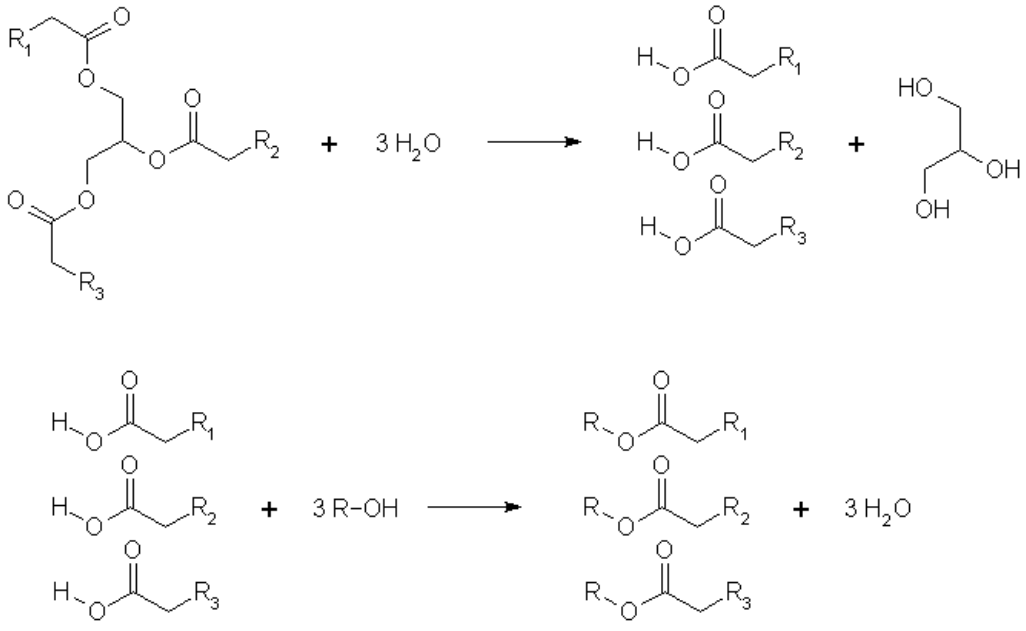
Transesterificação *in situ* difere da reação convencional, por que nela as sementes entram em contato com álcool diretamente, em vez de reagir o álcool com o óleo extraído. Ou

seja, a extração e transesterificação procedem em uma única etapa, o álcool atua, tanto como solvente de extração, como reagente da transesterificação *in situ* (KIM et al., 2009; SHIU et al., 2010).

GEORGOGIANNI et al. (2008) usaram ultra-som convencional na transesterificação com metanol obtendo altos rendimentos de ésteres metílicos (95%), após um tempo baixo de reação (20 min). A presença de etanol levou a altos rendimentos de éster (98%) em apenas 40 min de tempo de reação. Na transesterificação *in situ* se obtiveram rendimentos de éster semelhantes aos obtidos por transesterificação convencional com a vantagem de aquela ser um processo eficiente e econômico.

3.4.1 Hidroesterificação

A hidroesterificação é um processo que envolve uma etapa de hidrólise seguida de esterificação. A hidrólise consiste numa reação química entre a gordura (ou óleo) com a água, gerando-se glicerina e ácidos graxos (Reação 2). Nessa etapa atingem-se conversões superiores a 99%. Independente da acidez e da umidade (que é reagente no processo!).



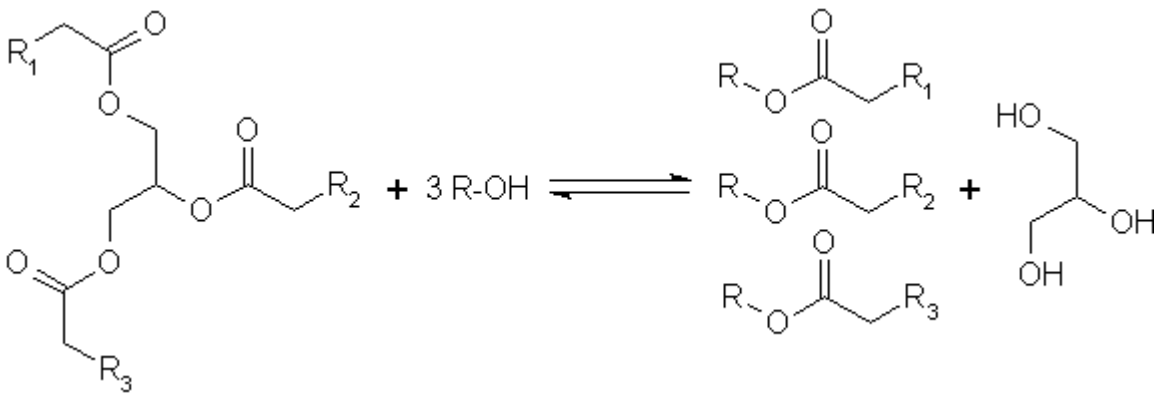
Reações 2 e 3. Hidrólise dos triglicerídeos e esterificação dos ácidos graxos.

Após a hidrólise, os ácidos graxos gerados são então esterificados com metanol ou etanol, obtendo-se o metil éster com elevada pureza (Reação 3). O próprio álcool "neutraliza" a acidez presente. Não existe contato da glicerina (já removida na hidrólise) com o biodiesel (produzido na esterificação).

Rocha et al. (2007) realizaram uma hidrólise com uma esterificação do óleo de soja, usando ácido de nióbio. Após uma hora de esterificação na razão molar ácido graxo:metanol 1:3, conduzida a 200°C com 20% de catalisador, obteve-se resultado de 92,24% de ésteres. Após 30 minutos reacionais a conversão proporcionada pela ação do catalisador se manteve praticamente constante, efeito este justificado pela termodinâmica de equilíbrio da reação.

3.4.2 Transesterificação

O Biodiesel possui combustão mais limpa em relação aos combustíveis fósseis e utiliza matéria-prima renovável constituindo-se de metil ésteres de ácidos graxos (FAME) ou etil ésteres de ácidos graxos (FAEE), derivados da transesterificação de triglicerídeos com metanol ou etanol, respectivamente, na presença de um catalisador adequado (MA; HANNA, 1999) de acordo com a Reação 4.



Reação 4. Reação geral da transesterificação de triglicerídeos, onde R_1, R_2 e R_3 representam a cadeia carbônica dos ácidos graxos, R' a cadeia carbônica dos álcoois, geralmente, metil ou etil (adaptado de POUSA, 2007).

Diversas variáveis influenciam o curso da reação de transesterificação, sendo elas:

- Tipo de álcool e razão molar de álcool:óleo

Na transesterificação, assim como na maioria das reações, a reação se processa até atingir um equilíbrio. Essa reação requer uma razão molar de 3:1 de álcool/óleo. Mas para deslocar esse equilíbrio no sentido de formar mais produtos e assim, ter uma maior conversão em ésteres, necessita-se de um excesso de álcool para completa transformação dos ácidos graxos em ésteres. Vários trabalhos disponíveis na literatura relatam a importância da razão molar de metanol:óleo na formação do biodiesel (NOIROJ et al., 2009; LIU et al., 2007; BENJAPORNKULAPHONG et al., 2009; BOZ et al., 2009; VYAS et al., 2009; Ma et al., 2008; XIE et al., 2006b).

Boz e Kara (2009) mostrou que para metanol e etanol nas mesmas condições reacionais, a taxa de conversão é maior, cerca de 96% em metil ésteres para o metanol, enquanto que, usando o etanol, não ultrapassa os 65% de etil ésteres.

- Temperatura, tempo e agitação da reação

Duas variáveis essenciais são o tempo e temperatura de reação. Em geral, tanto o aumento do tempo, como o da temperatura aumenta, proporcionalmente a conversão dos triglicerídeos. Trabalhos recentes mostram esse comportamento (NOIROJ et al., 2009; LIU et al., 2007; BOZ et al., 2009; VYAS et al., 2009; Ma et al., 2008; XIE et al., 2006b; BOZ; KARA, 2009) a velocidade de agitação é importante na reação, pois o álcool apresenta alta polaridade, e o triglicerídeo é apolar e viscoso, por isso, agitação é importante para que se forme uma mistura entre ambos. Vyas et al. (2009) analisou a velocidade de agitação de 100-700 rpm, constatando que com agitação de 600 rpm, obteve-se a melhor conversão 84%, mantendo-se as outras variáveis constantes.

- Tipo e quantidade de catalisador

Os catalisadores mais utilizados para transesterificação são os homogêneos (básicos ou ácidos). As enzimas e os catalisadores heterogêneos são poucos utilizados e até o presente momento, só tem importância em pesquisas sobre o tema. Os catalisadores básicos são muito mais usados que os ácidos, em função da sua maior atividade catalítica e melhor qualidade do biodiesel obtido, tendo em vista que, os catalisadores ácidos aumentam a acidez do biodiesel. Os catalisadores básicos são mais eficientes que os heterogêneos, no entanto, recentemente, pesquisadores mostram que os heterogêneos podem apresentar eficiências semelhantes (NOIROJ et al., 2009; LIU et al., 2007) e serem mais baratos, já que podem ser reciclados e tornam o processo mais simples e menos poluente. Razão pela qual começam a ser explorados em testes industriais para a produção em grande escala.

3.4.2.1 Catálise Homogênea

3.4.2.1.1 Catálise Básica

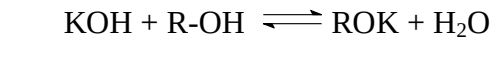
A reação via catálise homogênea, significa que o catalisador está dissolvido no meio reacional, ou seja, o catalisador se apresenta na mesma fase física que o meio reacional.

Os catalisadores básicos homogêneos são líquidos como as soluções de: hidróxidos de sódio (GEORGOGIANNI et al., 2009; GEORGOGIANNI et al., 2008; GEORGOGIANNI et al., 2007; MARJANOVIĆ et al., 2010; PREDOJEVIĆ; ŠKRBIĆ, 2010) e hidróxido de potássio (BERCHMANS et al., 2010; ALAMU et al., 2008; JENA et al., 2010; PREDOJEVIĆ; ŠKRBIĆ, 2010).

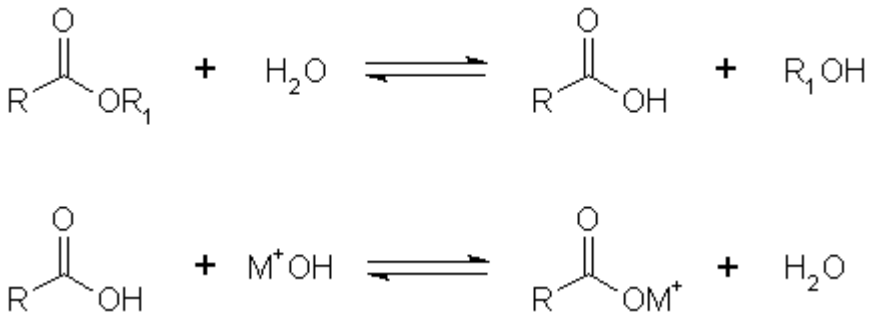
Atualmente, o biodiesel, em escala industrial, é preparado usando-se catalisadores alcalinos, principalmente hidróxidos de sódio e potássio, devido sua grande disponibilidade e baixo custo. Mesmo que a transesterificação com os catalisadores homogêneos seja viável, o processo total pela rota da catálise básica sofre limitações sérias que se traduzem em altos custos na fabricação do biodiesel (REIS, 2008).

No entanto, este método convencional homogêneo, apresenta alguns problemas que podem conduzir a diminuição do rendimento na transesterificação.

A utilização de hidróxidos introduz água (Reação 5) ao meio reacional, responsável pela hidrólise dos ésteres, o que além de diminuir o rendimento destes, interfere na separação da glicerina, devido à formação de emulsões (Reação 6). Essa reação de saponificação é outra reação secundária da transesterificação, resultando na formação de sabões (JITPUTTI, 2006) que aumenta muito o custo para a separação do produto. Assim o álcool, o catalisador e os triglicerídeos devem ser essencialmente anidros, para minimizar a produção desses sabões.



Reação 5. Reação de KOH com ROH, com consequente introdução de água no meio reacional da transesterificação de óleos vegetais (KNOTHE et al., 2005).

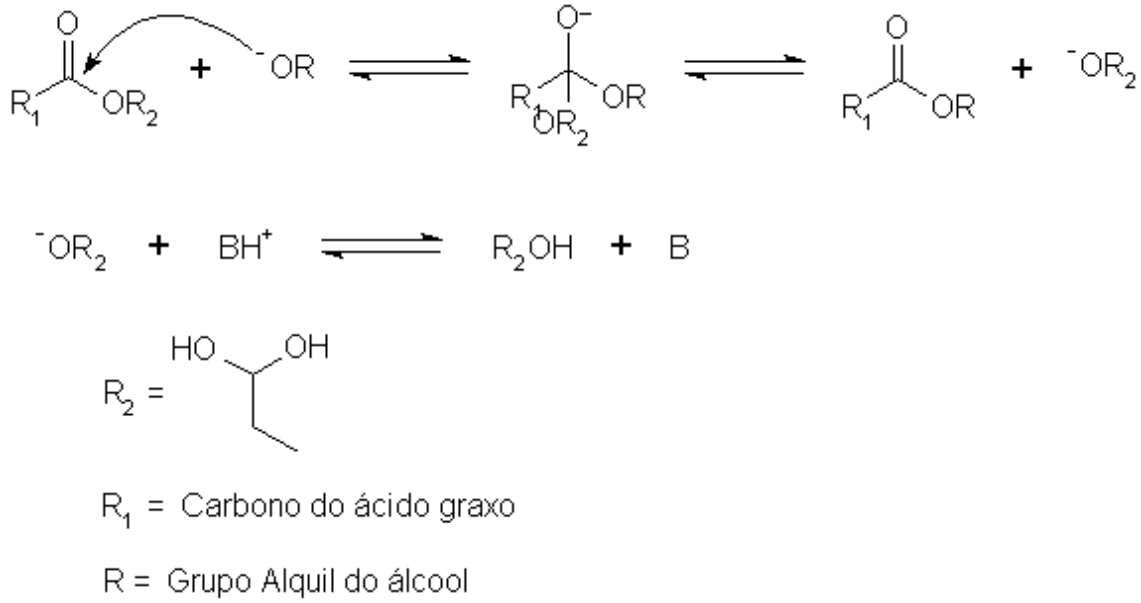


Reação 6. Saponificação dos ésteres (SCHUCHARDT et al., 2004).

Além disso, esses catalisadores básicos não podem ser recuperados e sua remoção após a reação é tecnicamente difícil, por permanecer na mistura dos produtos da reação, sendo necessária uma grande quantidade de água para separar e limpar o catalisador e os produtos da reação.

Na transesterificação básica existe uma diversidade de catalisadores que podem ser usados. O mecanismo geral dessa reação é mostrado na Reação 7. O primeiro passo é um ataque ao átomo de carbono carbonílico da molécula de triglicerídeos pelo ânion do álcool (íon metóxido) para formar um intermediário tetraédrico que reage com um álcool (metanol)

para regenerar o ânion de álcool (íon metóxido). Na última etapa, o rearranjo do intermediário tetraédrico resulta na formação de um éster de ácido graxo e um diglicerídeo (SINGH et al., 2010).

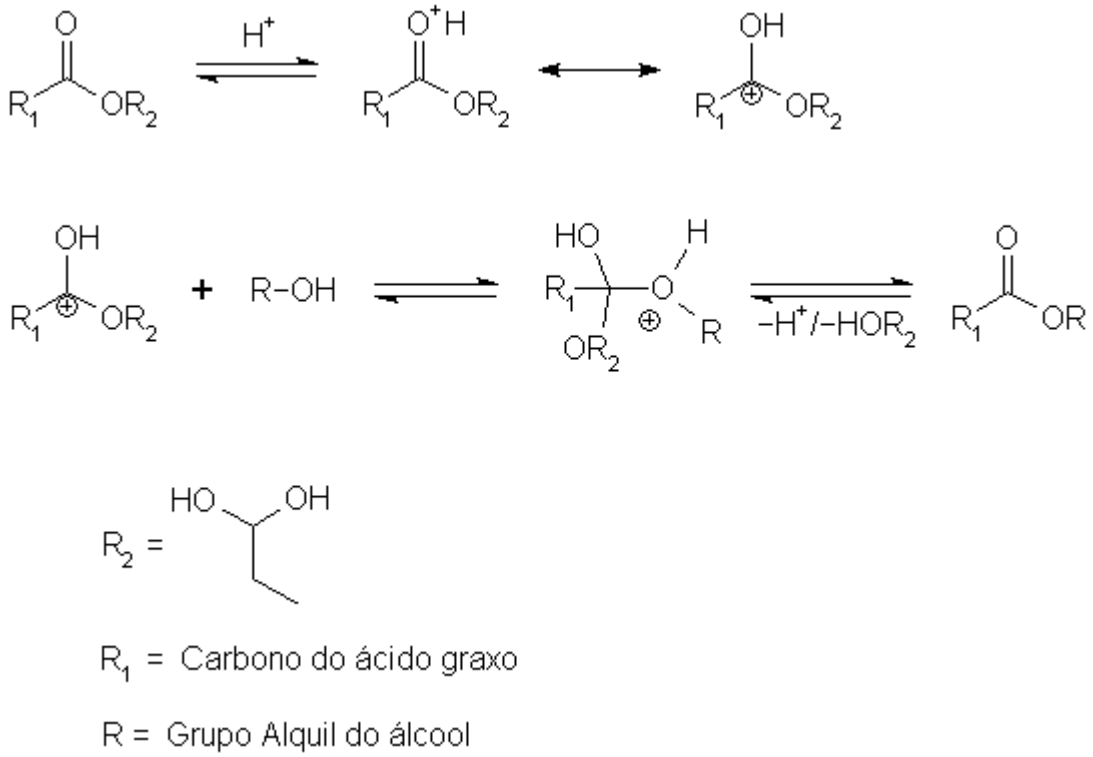


Reação 7. Mecanismo da transesterificação catalisada por uma base (adaptado de SINGH et al., 2010).

3.4.2.1.2 Catálise ácida

Os catalisadores ácidos usados em catálise homogênea são ácidos líquidos como: Ácido sulfúrico (PARK et al., 2010; MARCHETTI; ERRAZU, 2008; ARANDA et al., 2008; LIU et al., 2006; GOFF et al., 2004), ácido fosfórico (ARANDA et al., 2008), ácido hidroclórico (GOFF et al., 2004) e ácido metanossulfônico (ARANDA et al., 2008).

O mecanismo da transesterificação ácida heterogênea de triglicerídeos é mostrado na Reação 8. A protonação do grupo carbonila do éster conduz ao carbocátion, que depois de um ataque nucleofílico do álcool produz um intermediário tetraédrico. Isso elimina os intermediários gliceróis para formar um éster novo e para regenerar o catalisador (SINGH et al., 2010). Uma vantagem de se utilizar esse método é a tolerância ao teor de ácidos graxos livres e a presença de água no meio.



Reação 8. Mecanismo da transesterificação catalisada por um ácido (Adaptado de SINGH et al., 2010).

Pesquisas vêm sendo realizadas com o intuito de melhorar os processos tecnológicos industriais que utilizam catalisadores homogêneos. A substituição por catalisadores heterogêneos, enzimáticos ou até mesmo a transesterificação em condições supercríticas sem o uso de catalisadores são alternativas pesquisadas.

3.4.2.2 Catálise Heterogênea

Portanto, existe um interesse crescente na possibilidade de substituir os catalisadores homogêneos de hidróxidos alcalinos, carbonatos ou metal alcóxidos por catalisadores sólidos, heterogêneos, insolúveis em álcoois, que podem potencialmente facilitar o refino do biodiesel e glicerol produzido, além de diminuir os custos de produção devido à possibilidade da sua reciclagem (BOURNAY, 2005). Além disso, são necessários catalisadores que sejam

altamente eficientes para a reação, o que já vem sendo obtido em escala de pesquisa (MEHER et al., 2006).

Catálise heterogênea é quando o catalisador não se dissolve no meio, ou seja, apresenta uma fase diferente do meio reacional. Na catalise heterogênea, o catalisador é formado basicamente pela fase ativa e um suporte, geralmente inertes em relação à reação considerada. O uso de um suporte é essencial para uma melhor distribuição do componente ativo sobre sua grande área superficial, além de contribuir para que o catalisador não se transfira para a fase líquida da reação.

Diferentes grupos de pesquisa em todo mundo vêm propondo o uso de catalisadores heterogêneos em reações de metanólises. O uso de catalisadores heterogêneos poderia potencialmente reduzir os custos da produção do biodiesel, tornando-o competitivo em relação ao diesel fóssil, já que simplificaria o tratamento dos produtos da reação (lavagem, separação e purificação) e não haveria a formação de sabões decorrente da neutralização dos ácidos graxos livres ou da saponificação dos triglicerídeos (VICENTE et al., 2004).

Assim a catálise heterogênea é economicamente e ecologicamente importante no campo de pesquisa e desenvolvimento destes combustíveis, porque estes catalisadores têm diversas vantagens (TAPANES et al., 2008), tais como:

a. Não são corrosivos;

b. Ambientalmente favoráveis;

c. Apresenta menos problemas na eliminação;

d. Fáceis de separar a partir de produtos líquidos;

e. Podem ser concebidos para ter maior atividade, seletividade e tempo de vida.

Em escala de laboratório, diversos catalisadores heterogêneos têm sido desenvolvidos para catalisar a transesterificação de óleos vegetais com álcoois, contudo, eles são muito caros ou de preparação complexa, o que limita sua aplicação na indústria (LI; XIE, 2006). Assim, é desejável encontrar catalisadores mais eficientes e baratos para transesterificação de triglicerídeos para aplicação na produção comercial de biodiesel.

Entretanto, na maioria dos experimentos utilizando catalisadores heterogêneos, a reação procedeu a uma taxa relativamente lenta, em comparação com as realizadas com catalise básica homogênea usando como catalisadores KOH ou NaOH. As taxas de reação são lentas, devido a estes meios heterogêneos comportarem-se como sistemas trifásicos, óleo/álcool/catalisador (XIE; LI, 2006a). O álcool e o óleo não são miscíveis, e com a entrada de um catalisador sólido, o sistema torna-se mais complexo, onde a principal dificuldade é a difusão dos reagentes através dos poros do catalisador.

A cinética da transesterificação homogênea dos triglicerídeos com álcoois (metanol ou etanol) ocorre por três reações sucessivas e reversíveis (Reações 7 e 8), cujos mecanismos estão bem estudados e descritos na bibliografia (MATA et al., 2010; SINGH; SINGH, 2010; ASAKUMA et al., 2009; ENWEREMADU; MBARAWA, 2009; MURUGESAN et al., 2009; ZABETI et al., 2009; MEHER et al., 2006; LÓPEZ et al., 2005), enquanto que, na catálise heterogênea as informações são limitadas em relação aos mecanismos da reação (MOUZINHO, 2007).

3.4.3 Catalisadores usados em transesterificação heterogênea

3.4.3.1 Suportados em alumina e outros suportes complexos

Na catalise heterogênea, o catalisador é formado basicamente pela fase ativa e um suporte, geralmente inerte. O uso de um suporte é essencial para que o catalisador não se transfira para a fase líquida da reação. Vários suportes estão sendo usados na produção de biodiesel, tais como: Alumina (ALONSO et al., 2007; ARZAMENDI et al., 2007; BENJAPORNKULAPHONG et al., 2009; BOZ et al., 2009; HAN; GUAN, 2009; LUKIC´ et al., 2009; MA et al., 2008; NOIROJ et al., 2009; UMDU et al., 2009; VERZIU et al., 2009; VYAS et al., 2009; XIE; LI, 2006a; XIE et al., 2006b); e sílicas (ABDULLAH et al., 2009; GEORGOGIANNI et al., 2009; SAMART et al., 2009). Trabalhos têm sidos feitos também com hidrotalcitas (TRAKARNPRUK; PORNTANGJITLIKIT, 2008; ANTUNES et al., 2008; XIE et al., 2006a; LUKIC´ et al., 2009; NOIROJ et al., 2009; CARMO JR, et al., 2009).

As aplicações mais comuns das aluminas são as de catalisador, absorvente e suporte de catalisador, devido sua área específica elevada, acima de 100 m²/g (MARCOS, 2008). Alumina ou óxido de Alumínio ocorre na natureza como o mineral (*Coríndon*), que cristaliza no sistema hexagonal compacto (ver Figura 5), com os íons de alumínio ocupando os interstícios octaédricos. Cada íon de alumínio está próximo de seis íons de oxigênio eqüidistantes. As camadas A e B contêm íons de oxigênio e a camada C contém íons de alumínio (ASSIS, 2007). Esta é a estrutura formada na decomposição térmica, geralmente, acima de 1000°C dos precursores naturais ou sintéticos.

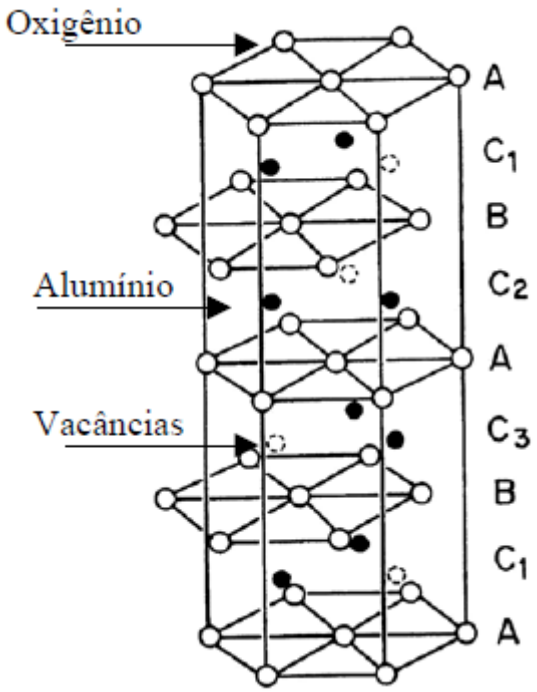


Figura 5. Estrutura cristalina da α-Al_2O_3 (ASSIS, 2007).

A adição de íons na alumina, como os alcalinos, alcalinos-terrosos ou de outros metais aumentam a seletividade e a atividade catalítica da alumina suportada com catalisadores metálicos, como Ru, Ir ou Pt/Al_2O_3 na desidrogenação de hidrocarbonetos saturados para formação de alcenos (ZABETI et al., 2009).

Kim et al. (2004) prepararam um sólido super básico de Na/NaOH/γ-Al_2O_3, aplicado na transesterificação do óleo de soja, mostrando um desempenho comparável ao catalisador homogêneo convencional NaOH.

Por sua vez, Arzamendi et al. (2007) sintetizaram um catalisador sólido básico empregando NaOH suportado em alumina. Na reação de transesterificação utilizaram metanol e óleo de girassol. Numa razão molar de metanol:óleo de 6:1, a taxa de conversão chegou a 82% e com razão molar 12:1 aumenta para 88%.

Óxido de potássio (K_2O/Al_2O_3) é frequentemente sintetizado por calcinação de alumina impregnada com uma fonte de potássio, geralmente o hidróxido (MA et al., 2008; NOIROJ et al., 2009) ou um sal, carbonato (BOZ; KARA, 2009; ALONSO et al., 2007), nitrato (XIE et al., 2006b; BENJAPORNKULAPHONG et al., 2009; VYAS et al., 2009; BOZ; KARA, 2009), fluoreto (BOZ et al., 2009; BOZ; KARA, 2009; VERZIU et al., 2009) e iodeto (BOZ; KARA, 2009; XIE; LI, 2006a). Esse catalisador já apresenta resultados interessantes sobre impregnação de potássio em alumina, para obtenção de biodiesel.

A Tabela 6 mostra os diferentes catalisadores de compostos de potássio suportado em Al_2O_3 sintetizados em diferentes condições de tempo e temperatura de calcinação.

Tabela 6. Efeito da temperatura e do tempo de calcinação na conversão dos triglicerídeos.

Catalisadores	**T_{cal} (K)**	**t_{cal} (h)**	**Conv. ou rend. (%)**	**Referências**
KOH/Al_2O_3	773	3	91,07*	Noiroj et al. (2009)
KNO_3/Al_2O_3	823	4	94,7	Benjapornkulaphong et al. (2009)
KI/Al_2O_3	773	3	96	Xie; Li (2006a)
KF/Al_2O_3	773	3	97,7*	Boz et al. (2009)
KNO_3/Al_2O_3	773	4	84	Vyas et al. (2009)
$K/KOH/\gamma\text{-}Al_2O_3$	773	6	84,52	Ma et al. (2008)
KNO_3/Al_2O_3	773	5	87	Xie et al. (2006b)
KF/Al_2O_3	673	2	96*	Verziu et al. (2009)
K_2CO_3/Al_2O_3	823	2	99*	Alonso et al. (2007)
KNO_3/Al_2O_3	873	3	94*	Han et al. (2009)
KF/Al_2O_3	773	3	98	Boz; Kara (2009)
KI/Al_2O_3			81	
K_2CO_3/Al_2O_3			97	
KNO_3/Al_2O_3			63	

* Valores referentes ao rendimento. T_{cal} = Temperatura de calcinação (K); t_{cal} = tempo de calcinação (h); Conv. = Conversão (%); Rend. = Rendimento(%).

Claramente, não há como comparar estes catalisadores, uma vez que estes catalisadores foram preparados e utilizados em diferentes condições. No entanto, podemos estimar um perfil de melhores condições de síntese e aplicação do catalisador.

A Tabela 7 mostra que o K_2CO_3/Al_2O_3 apresenta 99% de rendimento, no entanto, este resultado não expressa verdadeiramente a conversão dos triglicerídeos em ésteres. Da mesma forma, o KF/Al_2O_3 apresentam 96 e 97,7% de rendimento, e o KNO_3/Al_2O_3 e o KOH/Al_2O_3 apresentam 94 e 91,07% respectivamente. Os melhores resultados foram obtidos por Boz e Kara (2009) com os catalisadores KF/Al_2O_3 e K_2CO_3/Al_2O_3 à temperatura de calcinação de 773K por 3h, obtendo conversão de 98% e 97% respectivamente de ésteres metílicos. Os estudos realizados por Benjapornkulaphong et al. (2009) que sintetizaram o KNO_3/Al_2O_3 à temperatura de calcinação de 823 K por 4h, atingiu 94,7% de conversão.

Tabela 7. Efeito das condições reacionais.

Óleo vegetal	Catalisador	Razão Cat/Óleo	Razão MeOH/Óleo	t (h)	T (ºC)	Conversão %	Referências
Palma	KOH/Al_2O_3	3	15:1	2	60	91,07*	Noiroj et al. (2009)
Dendê	KNO_3/Al_2O_3	10	65:1	3	60	94,7	Benjapornkulaphong et al. (2009)
Soja	KI/Al_2O_3	2,5	15:1	8	ref.	96	Xie; Li (2006)
Canola	KF/Al_2O_3	3	15:1	8	65	97,7*	Boz et al. (2009)
Pinhão manso	KNO_3/Al_2O_3	6	12:1	6	70	84	Vyas et al. (2009)
Colza	K/KOH/γ-Al_2O_3	4	9:1	1	60	84,52	Ma et al. (2008)
Soja	KNO_3/Al_2O_3	6,5	15:1	7	ref.	87	Xie et al. (2006b)
Girassol	KF/Al_2O_3	2,3	4:1	2	75	96*	Verziu et al. (2009)
Girassol	K_2CO_3/Al_2O_3	5,6	25:1	1	60	99*	Alonso et al. (2007)
Colza	KNO_3/Al_2O_3	3	12:1	3	70	94*	Han et al. (2009)
Canola	KF/Al_2O_3	3	15:1	8	60	98	Boz; Kara (2009)
	KI/Al_2O_3					81	
	K_2CO_3/Al_2O_3					97	
	KNO_3/Al_2O_3					63	

* Valores referentes ao rendimento; ref = temperatura de refluxo.

As condições de reação são parâmetros estudados para melhorar este processo, proporcionando melhores formas de realizar esta reação. Neste caso, alguns parâmetros da reação de transesterificação catalisada heterogeneamente têm sido estudados, tais como: tipo de catalisador, a razão molar álcool:óleo, razão cat./óleo, temperatura e tempo de reação. Tabela 7 mostra o efeito desses parâmetros na formação de biodiesel. O catalisador de nitrato de potássio foi estudada por Han et al. (2009) quando a transesterificação foi realizada com 3% de catalisador em uma proporção molar de metanol para óleo de 12:1, temperatura de reação de 70 ºC, e tempo de reação de 3h, alcançou 94% de rendimento. Como já observado, os valores para o rendimento da reação não são valores reais para a conversão em biodiesel. Vyas et al. (2009) utilizou o dobro de catalisador e de tempo de reação, na mesma razão molar, obtendo conversão de 84% em ME. Xie et al. (2006b), aumentou a quantidade de catalisador, a razão de metanol:óleo e tempo de reação, e como resultado também aumentou a conversão para 87%. Os resultados mostraram alta atividade do catalisador (nitrato de

potássio) quando Benjapornkulaphong et al. (2009) utilizaram 10% de catalisador, razão molar metanol:óleo de 65:1 por 3h, obtiveram 94,7% de conversão ME, observando que os excessos de catalisador e de metanol deslocam a reação no sentido do aumento da formação de ésteres metílicos. Contudo, estes excessos desses reagentes (razão de metanol:óleo de 65:1 e 10% de catalisador) inviabilizam o processo de transesterificação, que torna o custo mais elevado.

Boz e Kara (2009) alcançaram maior conversão de triglicerídeos (98%) utilizando fontes de potássio em alumina. Esta conversão foi obtida com o catalisador KF/Al_2O_3 à temperatura de 60ºC com razão de metanol:óleo de canola de 15:1, quantidade de catalisador de 3 wt.%, após 8h de reação.

3.4.3.2 Catalisadores feitos de Óxidos Metálicos

Os óxidos metálicos (alcalinos, alcalinos terrosos e os de metais de transição) têm sido estudados no processo de transesterificação de óleos. A estrutura dos óxidos metálicos é formada por íons metálicos positivos (cátions) que se comportam como ácido de Lewis e íons oxigênio negativos (ânions) que se comportam como base de brønsted (ZABETI et al., 2009).

Na metanólise do óleo, os *sítios* ativos (óxidos metálicos) adsorvem o metanol, que se quebra para formar ânions metóxidos e prótons, formando facilmente ligações O-H e metal-metóxidos (ver Figura 6). Esses íons metóxidos são os que reagem com os triglicerídeos para formar os ésteres metílicos.

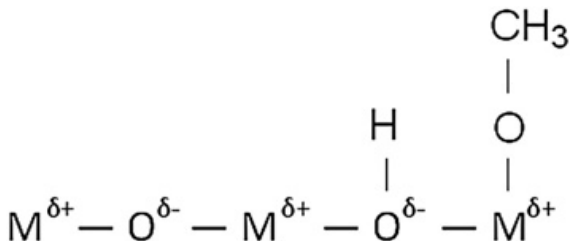


Figura 6. Estrutura superficial do óxido metálico com o metanol adsorvido (ZABETI et al., 2009).

Óxidos de cálcio (UMDU et al., 2009; ALBURQUERQUE et al., 2008; KOUZU et al., 2008), óxidos de magnésio (UMDU et al., 2009; WANG; YANG et al., 2007; DOSSIN et al., 2006), óxido de zircônio (CHEN et al., 2007), óxido de zinco (YAN et al., 2009) estão fornecendo excelentes resultados na transesterificação de triglicerídeos.

O óxido de cálcio tem recebido grande atenção quanto a sua utilização na reação de transesterificação, devido a sua alta basicidade (ZABETI et al., 2009). Albuquerque et al., 2008 usaram CaO suportado em SBA-15 na transesterificação do óleo de girassol, obtendo conversão de 95% em 5 h de reação, na razão molar de metanol:óleo de 12:1, 1% em massa de catalisador e temperatura reacional de 50ºC. Em outro estudo, Liu e colaboradores (2008) desenvolveram um estudo sobre reação de transesterificação do óleo de soja com 8% de CaO (catalisador sólido básico). Foi empregada uma razão molar de metanol:óleo de 12:1 a 65 °C, obtendo-se conversão de 95% em três horas de reação. Os mesmos resultados foram obtidos por estes pesquisadores usando 3% de SrO como catalisador heterogêneo. Vale ressaltar, que o SrO forneceu rendimento melhor do que os catalisadores homogêneos utilizados (NaOH e KOH) na produção industrial de biodiesel.

3.4.3.3 Recuperação de catalisadores

Um dos objetivos da utilização de catalisadores heterogêneos é sua capacidade de se regenerar e poder ser reutilizado em outro ciclo, sendo menos agressor ao meio ambiente que os homogêneos. A reutilização após sucessivas séries mostra seu poder de se fixar ao suporte e também sua alta atividade catalítica. Apesar dos bons resultados mostrados com K_2O/Al_2O_3, parte da fase ativa desse catalisador é arrastada pela fase líquida, fato que também acontece com catalisadores feitos com outros metais alcalinos. Este fenômeno (lixiviação) tem sido estudado e conseguir catalisadores que sejam estáveis é essencial ao desenvolvimento do tema e dos combustíveis alternativos.

Alguns pesquisadores propuseram a reutilização das espécies ativas na superfície, onde foram feitas analises elementares dos catalisadores antes e após a reação, para determinação da quantidade de espécies ativas lixiviadas na reação. Essas são geralmente

determinadas por Espectroscopia de Fluorescência de Raios-X (FRX) ou por Espectroscopia por Energia Dispersiva de Raios-X (EDX) (ver Tabela 8).

Tabela 8. Análise elementar por FRX dos catalisadores antes e depois da transesterificação (Benjapornkulaphong et al., 2009).

Componentes	**Composição elementar, %**			
	$NaNO_3/Al_2O_3$		**$Ca(NO_3)_2/Al_2O_3$**	
	Antes	**Após**	**Antes**	**Após**
Na_2O	13,74	4,10	0,16	0,15
CaO	0,13	0,12	54,33	49,63
Outros	0,67	0,75	0,32	0,39

Esse estudo da composição elementar dos catalisadores $NaNO_3/Al_2O_3$ e $Ca(NO_3)_2/Al_2O_3$ antes e após a transesterificação indica que 70% em massa do Na_2O e apenas 8% em massa de CaO foram lixiviados durante a reação. Esse resultado sugere que, quando óxidos de metais alcalinos suportados em alumina foram usados, parte dos sítios ativos (metais alcalinos) são lixiviados. Isto ocorre por que os óxidos alcalinos apresentam 2 cátions metálicos (Na_2O = 2 Na^+), e um desses reage com o álcool para formar o metóxido, como mostrado na equação 1.

$$Na_2O + CH_3OH \rightarrow CH_3O^-Na^+ + OH^-Na^+ \qquad \text{(equação 1)}$$

O outro cátion (Na^+) é susceptível de ser lixiviado na fase aquosa. Isso difere dos óxidos metálicos alcalinos-terrosos, que têm apenas um cátion (CaO = Ca^{2+}) e como mostra a equação 2 é baixa (ou nenhuma) a capacidade de lixiviação desses óxidos, por eles estarem ligados no metóxido.

$$CaO + CH_3OH \rightarrow CH_3O^-Ca^+ + OH^-$$ (equação 2)

Noiroj et al. (2009) sugeriram que a lixiviação de espécies ativas para a mistura reacional vai reduzir a atividade e a possibilidade de reutilização do catalisador sólido. Portanto, a determinação das espécies ativas lixiviadas em um suporte sólido é importante para o seu desempenho e porque essa espécie lixiviada também tem efeito negativo sobre a quantidade de água de lavagem necessária na indústria.

Tabela 9. Análise elementar por FRX dos catalisadores para determinar teor residual de potássio após reação de transesterificação.

Catalisadores	**Composição elementar, %**		
	K_2O		**Referências**
	Antes	**Após**	
KOH/Al_2O_3	10,73	5,23	Noiroj et al. (2009)
KNO_3/Al_2O_3	55,65	31,59	Benjapornkulaphong et al. (2009)

Neste sentido, estudos com óxido de potássio (K_2O/Al_2O_3) mostram comportamento semelhante ao Na_2O, (vide Tabela 9) cerca da metade dos cátions K^+ são lixiviados (cerca de 45-50% em massa), essa dissolução da fase ativa (K_2O), provavelmente, ocorre de maneira análoga a equação 1, com o Na_2O.

3.5 BIODIESEL DE ÓLEO DE ARROZ

Recentemente, vários pesquisadores vêm utilizando o óleo de arroz na obtenção de biodiesel. Zullaikah et al. (2005) estudaram a reação de transesterificação ácida do óleo de arroz numa razão molar de metanol:óleo de 10:1, 2% de catalisador H_2SO_4, temperatura de 60ºC a pressão atmosférica. Obtendo resultados satisfatórios, chegando a uma conversão de 96% em ésteres metílicos.

Sinha et al. (2008) otimizaram a transesterificação básica do óleo de arroz, as condições de reação encontradas foram: razão molar metanol:óleo de 9:1; 0,75% em massa de NaOH; temperatura de reação de 55ºC durante 1h. Essas condições proporcionaram 90,18% de rendimento e viscosidade de 5,3 cSt.

Lin et al. (2009) trabalharam na esterificação do óleo de arroz para encontrar as melhores condições, que foram: 0,9% em massa de KOH; razão molar de metanol:óleo de 6:1; temperatura de reação de 60ºC durante 60 min. A eficiência máxima dessa reação foi 98,7% de conversão.

Shiu et al. (2010) estudaram a produção de biodiesel a partir do óleo de arroz em duas etapas (*in-situ*), primeiramente, utilizou catálise ácida nas seguintes condições: razão de H_2SO_4 para óleo de 0,18; 15 min. de reação; temperatura de reação de 60ºC em uma rotação de 600 rpm. Na segunda etapa, foi adicionado 8 mL da solução 5 N de NaOH durante 30 min. Obtendo uma conversão de 97,4% após as duas etapas de reação.

Kasim et al. (2009) propuseram a transesterificação *in-situ* em condições supercríticas, utilizando metanol e óleo de arroz cru e após o processo de degomagem. O uso do CO_2 como co-solvente foi para diminuir a temperatura e pressão do metanol supercrítico. A reação se processou em metanol supercrítico a 30 MPa, temperatura de 300ºC por 5 min. A produção do biodiesel pelo óleo cru não foi satisfatória, conversão foi de 51,28%. Após o óleo passar pelo processo de degomagem, a conversão aumentou significativamente, chegando aos 94,84% de conversão em ésteres metílicos.

Lai et al. (2005) utilizaram catalisadores enzimáticos para obtenção de biodiesel, as lípases Novozym 435 e IM 60 mostraram-se eficientes para esse processo. Quando a Novozym 435 foi usado na metanólise do óleo de arroz refinado, a conversão foi de 98,7% após 7h de reação. Para a lípase IM 60, a melhor conversão foi com o óleo de arroz cru após 6 h de reação, conversão chegando a 96,81% de biodiesel.

Chuayplod e Trakampruk (2009) preparam catalisadores heterogêneos do tipo hidrotalcitas impregnadas com elementos metálicos do grupo IA(Cs), IIA (Sr, Ba) e o Lantânio(La) em Mg(Al). A hidrotalcita Mg(Al)La mostrou alta atividade catalítica, com a presença de sítios básicos de Lewis e quando reidratada apresentou sítios básicos de brønsted.

Para a temperatura de 100ºC, tempo de reação de 9h, razão molar de metanol:óleo de arroz de 30:1 e 7,5% em massa de Mg(Al)La, foi obtido uma conversão de 97% de biodiesel.

Chotimarkorn e Silalai (2008) estudaram o efeito da adição do óleo de arroz ao de soja na transesterificação, com diversas misturas. Observaram que quando se utilizou óleo de soja misturado a 50% de óleo de arroz, o aumento da presença do antioxidante γ-oryzanol, resultou em uma maior estabilidade oxidativa nos produtos durante a estocagem.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES

Os catalisadores foram sintetizados pelo método de impregnação via úmida, utilizando solução aquosa de iodeto de potássio no suporte alumina. A impregnação consiste na deposição da fase ativa, ou seu precursor, em um suporte na forma e tamanho adequados à sua aplicação final. Para essa síntese, foi utilizado Iodeto de potássio P.A. 99% (Vetec), ambos os tipos de alumina adquiridas da ALCOA Inc. e água destilada. Nas sínteses dos catalisadores, foram utilizados dois tipos de alumina diferentes, uma com uma estrutura amorfa - Al_2O_3(A), que apresenta uma maior cristalinidade, alumina cristalina - Al_2O_3(C).

Para os suportes de alumina foram pré-tratados a 80ºC por 2 h para retirada de alguma umidade que tenha sido absorvida pela alumina. Depois foram armazenados em um dessecador até atingir a temperatura ambiente (~25ºC) para serem empregados posteriormente no processo de impregnação.

O procedimento empregado para a síntese dos materiais (KI/Al_2O_3) foi realizado da seguindo Xie e Li (2006a). Prepara-se uma solução de 35% de $KI_{(aq.)}$, em seguida 30 mL da mesma é misturado em 10 g de alumina, a mistura resultante foi mantida por cerca de 3 h sob aquecimento e agitação constante. Após a mistura foi transferida para um cadinho e levado a estufa para secagem a 120ºC por 16 h. Decorrido esse tempo, o material foi levado para ser resfriado a temperatura ambienta no dessecador por 24 h. Antes de cada reação de transesterificação, os catalisadores são calcinados em um forno do tipo mufla em temperatura desejada (normalmente a 500ºC) por 3 h em ar sintético sob fluxo de 100 ml/min. Um fluxograma geral desse procedimento de síntese está apresentado na Figura 7.

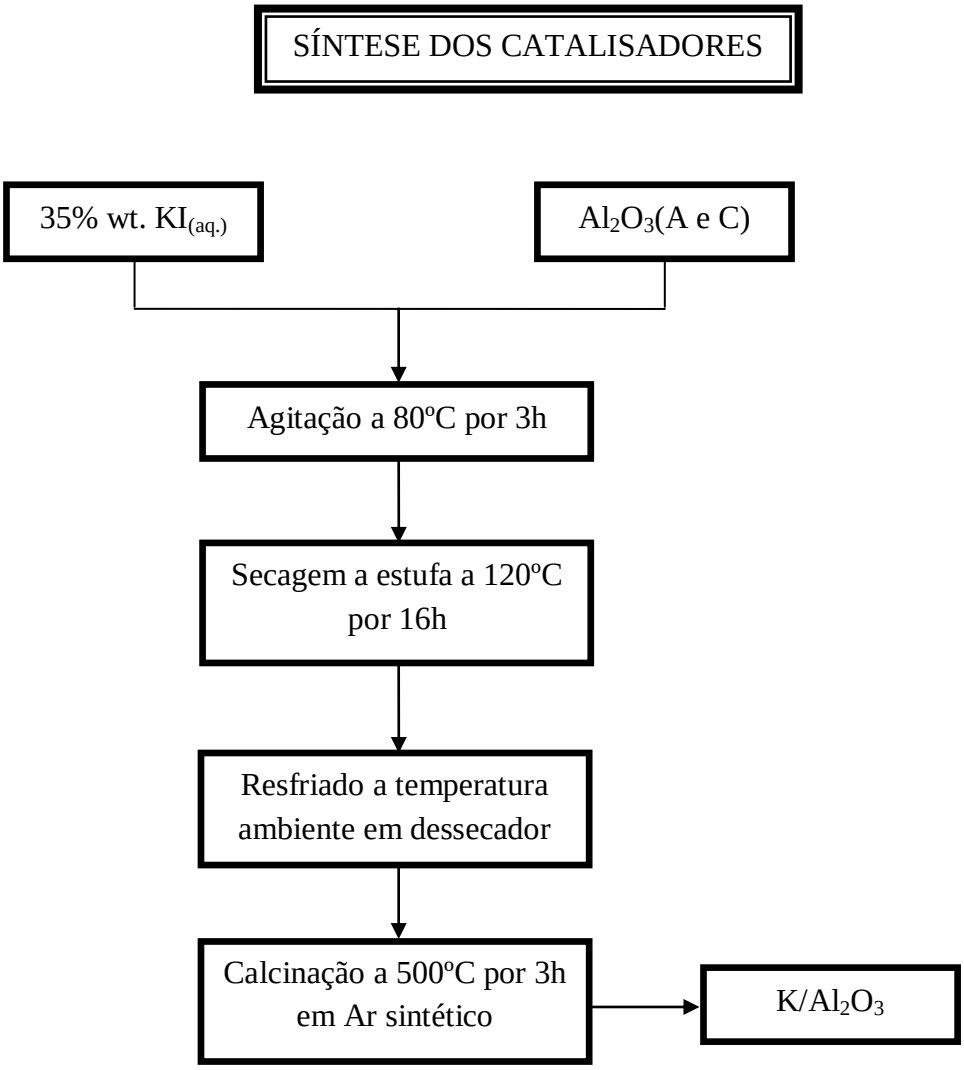


Figura 7. Fluxograma geral da síntese das amostras KI/Al_2O_3.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS SÓLIDOS CATALÍTICOS

Os materiais preparados foram caracterizados por diversas técnicas complementares: difração de raios-x (DRX), análise termogravimétrica (TG/DTG), adsorção/dessorção de nitrogênio (BET), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e teste de basicidade.

4.2.1 Difração de Raios-X

A difração de Raios-X (DRX) é um método apropriado para caracterização e identificação da estrutura e de fases cristalinas. Os difratogramas de raios-X dos materiais foram obtidos em um equipamento da Shimadzu, modelo XRD 6000 (ver Figura 8), utilizando radiações de CuKα, filtro de níquel, voltagem de 30 kV e corrente do tubo de 30 mA. Os dados foram coletados na faixa de 2θ de 10-80 graus com velocidade de goniômetro de 2 º/min com um passo de 0,02 graus.

Nas amostras de Al_2O_3 e KI/Al_2O_3 foram feitas no intuito de caracterizar os picos característicos desses materiais e identificar os picos que evidencie a formação da estrutura K_2O/Al_2O_3.

Figura 8. Detalhe do difratômetro de Raios-X.

4.2.2 Análise Termogravimétrica

A análise Termogravimétrica (TG) está relacionada à perda de peso do material em função da temperatura.

As amostras de KI/Al_2O_3 foram analisadas por termogravimetria (TG/DTG) com o objetivo de observar as (possíveis) decomposições térmicas do KI/Al_2O_3 e da alumina, assim como, a desidratação dos grupos Al-OH da alumina. Também teve por objetivo observar modificações nas curvas termogravimétricas das amostras Al_2O_3 quando comparadas às curvas das amostras KI/Al_2O_3 decorrentes da impregnação do iodeto de potássio.

As análises termogravimétricas (TG/DTG) para essas amostras foram realizadas o uso da termobalança Mettler Toledo TGA/SDTA, modelo 851e (ver Figura 9). As curvas termogravimétricas foram obtidas aquecendo cada uma das amostras, contidas em um cadinho de porcelana, da temperatura ambiente até 900ºC, com uma razão de aquecimento de 10ºC/min e sob atmosfera dinâmica de hélio (25 mL/min).

Figura 9. Termobalança TG/DTG.

4.2.3 Adsorção de Nitrogênio

A análise de adsorção/dessorção de nitrogênio foi utilizada para determinar a área específica (método BET), o volume total dos poros, o diâmetro médio e distribuição dos poros das amostras Al_2O_3 e KI/Al_2O_3, usando um equipamento ASAP2010 da Micrometrics (ver Figura 10**)**. Para cada análise foi utilizado 30 mg de amostra calcinada, a qual foi tratada a 300 ºC, sob vácuo, por 3 horas, antes de ser submetida à adsorção de nitrogênio a -196ºC. As isotermas de adsorção/dessorção foram obtidas numa faixa de pressão parcial (P/P_0) de 0,01 a 0,95. A área superficial específica das amostras foi determinada pelo método de BET e o volume total de poros pelo método do *single point*. Para o diâmetro médiodos poros foi utilizado o método BJH.

Figura 10. Equipamento utilizado para as análises superficiais por adsorção/dessorção de N_2.

4.2.4 Microscopia eletrônica de varredura

As análises de microscopia eletrônica de varredura dos catalisadores foram realizadas em um equipamento Philipps modelo XL30-ESEM (Figura 11). Antes as amostras Al_2O_3 e KI/ Al_2O_3 foram aderidas ao porta amostra por meio de uma fina fita de carbono, e submetidas a um pré-tratamento que consistiu na deposição de uma fina nanocamada de ouro, com o objetivo de tornar a amostra boa condutora de elétrons e assim poder dar uma boa qualidade e resolução de imagem.

Figura 11. Microscópico eletrônico de varredura.

4.2.5 Teste de basicidade

A basicidade dos catalisadores foi determinada utilizando o método de titulação reportado por Araújo et al. (1998), com uma solução padrão de biftalato ácido de potássio 0,1 mol. L^{-1} e fenolftaleína com o indicador. O ponto de viragem correspondeu à quantidade de ácido consumida pelo catalisador para neutralizar seus centros básicos.

4.3 REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO

O óleo refinado do farelo de arroz foi adquirido da empresa Blue Ville Santalucia S/A, localizada em Porto Alegre-RS.

A reação de transesterificação metílica via catálise heterogênea foi realizada com o sistema representado na Figura 12. Utilizou-se um sistema de refluxo aberto, com um balão de fundo chato de 500 mL conectado ao um condensador. A mistura reacional foi adicionada ao balão sob aquecimento e agitação constante.

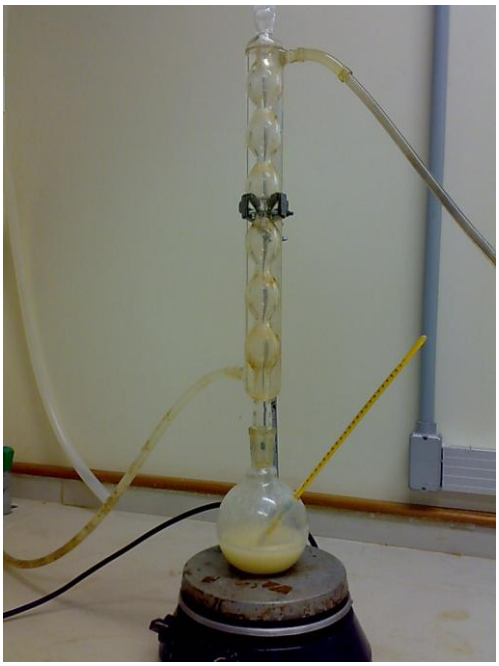


Figura 12. Sistema utilizado na reação de transesterificação.

4.3.1 Condições reacionais

Os seguintes parâmetros foram fixados, como: razão molar de metanol:óleo de 15:1, tempo de reação de 8 horas e temperatura de refluxo (Xie; Li, 2006a).

Uma condição importante que foi investigada é a quantidade de catalisador, a qual influência diretamente na viabilidade econômica da transesterificação. As sínteses ocorreram variando a porcentagem de catalisador de 1% a 5%. Essa porcentagem esta relacionada à massa do óleo.

Ao termino da reação, a mistura foi resfriada e separada por filtração para remoção do catalisador. Em seguida o filtrado foi transferido para um funil de decantação, onde ficou em repouso por 24 horas. Foram observadas a formação de duas fases, sendo a superior formada pelos ésteres metílicos impuro, e a fase inferior formada pelo glicerol e metanol, como mostra a Figura 13.

Figura 13. Separação da fase aquosa e dos ésteres metílicos.

Passado o período de 24 horas de decantação, o glicerol e metanol foram recolhidos, ficando o biodiesel impuro. Para remoção completa do metanol, o biodiesel foi submetido a um tratamento de lavagem com água morna, sendo controlada pelo pH da água residual da lavagem, indicava o fim do processo de lavagem. A umidade residual presentes nos ésteres metílicos após a lavagem foi eliminada por aquecimento a 110ºC em estufa por 3 horas. Após

colocou-se no dessecador até atingir a temperatura ambiente (~25ºC) para ser utilizado nas análises experimentais.

A Figura 14 ilustra o fluxograma geral da obtenção do biodiesel de arroz por transesterificação metílica utilizando KI/Al_2O_3.

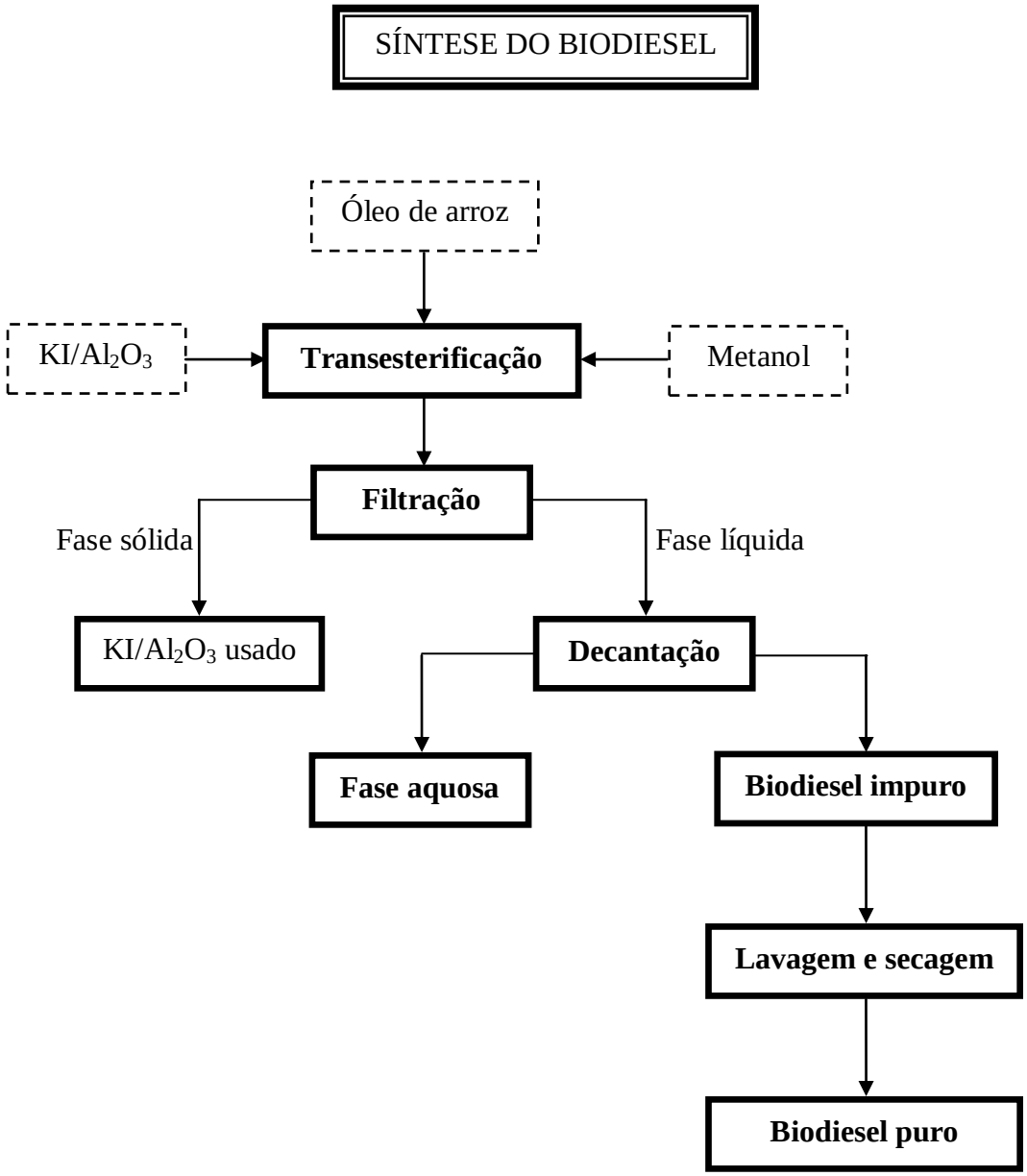


Figura 14. Fluxograma geral da obtenção do biodiesel de arroz utilizando KI/Al_2O_3.

4.4 CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO E BIODIESEL DE ARROZ

O óleo e o biodiesel foram caracterizados pelas propriedades físico-químicas: massa específica, viscosidade cinemática, tensão superficial, índice de acidez, ácidos graxos livres, água e sedimentos, teor de umidade, índice de saponificação, ponto de fulgor e combustão. Além das análises de: espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) e termogravimétrica (TG/DTG).

4.4.1 Propriedades físico-químicas

O óleo e biodiesel de farelo de arroz foram caracterizados através de ensaios físico-químicos conforme as normas internacionais *American Society for Testing and Materials* (ASTM) na resolução nº

4.4.1.1 Massa Específica a 20ºC

A massa específica é uma propriedade do combustível que afeta diretamente as características de desempenho do motor. Muitas características de desempenho, tais como o número de cetano e de valor de aquecimento, estão relacionadas com a densidade (TAT; GERPEN, 2000). A massa específica e viscosidade dos combustíveis afecta o início da injeção, a pressão de injeção, e as características de pulverização de combustível, de modo que elas influenciam o desempenho do motor de combustão e emissões de escape (ALPTEKIN; CANAKCI, 2008).

A massa específica das amostras de óleo e biodiesel foram determinadas segundo a norma ASTM D 4052 realizada em um densímetro digital de bancada da Anton Paar, modelo DMA 4500 M. O equipamento foi calibrado com água pura a 4ºC. A amostra foi injetada na célula do densímetro até o preenchimento total da mesma, a leitura para determinação da massa específica foi realizada diretamente no visor do equipamento a 20ºC.

4.4.1.2 Viscosidade Cinemática a 40ºC

Viscosidade cinemática e densidade são os parâmetros exigidos para biodiesel e diesel, por ser fundamental para as propriedades do combustível. Em um motor diesel, o combustível é borrifado no ar comprimido, e atomizada em pequenas gotas perto da saída do bocal (ALPTEKIN; CANAKCI, 2008). Uma das razões mais importantes dos óleos vegetais não ser utilizado em motores diesel é a sua alta viscosidade, por isso é necessário sua transesterificação.

A viscosidade cinemática de todas as amostras de óleo e biodiesel, a 40ºC foi determinada em um viscosímetro automático Tanaka, modelo AKV-202, de acordo com a norma ASTM D 445. Depois de sugar 15 mL da amostra e analisá-la, o equipamento forneceu diretamente a viscosidade cinemática da mesma de acordo com a referida norma. O cálculo da viscosidade cinemática foi realizado conforme a equação 3:

$$V = k_1 \times t \qquad \text{(equação 3a)} \quad \text{Para o óleo}$$

$$V = k_2 \times t \qquad \text{(equação 3b)} \quad \text{Para o biodiesel}$$

Sabendo que,

V = Viscosidade cinemática (mm^2/s^2);

k_1 = Constante do tubo capilar para o óleo – 0,03892 mm^2/s^2;

k_2 = Constante do tubo capilar para o biodiesel – 0,01572 mm^2/s^2;

t = tempo gasto para o liquido fluir no viscosímetro (s).

4.4.1.3 Tensão superficial

A tensão superficial está diretamente relacionada à massa específica e a viscosidade cinemática, essas propriedades juntas formam as propriedades fluidodinâmicas. As medidas de tensão superficial foram realizadas em um tensiômetro do tipo TD1 LAUDA seguindo as recomendações do fabricante. Cinco medidas individuais foram realizadas e o resultado foi tomado como a média aritmética delas.

4.4.1.4 Índice de Acidez

O método utilizado para determinação do índice de acidez foi realizado de acordo com a NBR 14448, utilizando um Titulador Potenciométrico Automático, modelo AT-500N e marca KEM, equipado com um eletrodo de indicador de vidro e um eletrodo de referência ou eletrodo combinado, a leitura do resultado é realizada ao final do ponto de equivalência. Inicialmente, pesou-se 20 g da amostra em uma balança analítica, marca Mettler Toledo, com precisão 0,0001g, com auxílio de um béquer e adicionou-se 125 mL de solução solvente, composta por 5mL de água destilada, 495mL de isopropanol e 500mL de tolueno. A solução solvente foi anteriormente titulada com solução alcoólica de hidróxido de potássio 0,1N sendo o valor obtido, em mL, correspondente ao branco. A solução de hidróxido de potássio foi padronizada por uma solução alcoólica de ácido clorídrico e assim determinada a real concentração da solução titulante (GONDIM, 2009).

O cálculo do índice de acidez foi realizado pela equação 4:

$$IA = \frac{(\mathrm{V_A} - V_B) \times C_t \times 5{,}61}{m} \qquad \text{(equação 4)}$$

Onde: IA = índice de acidez; VA = volume (mL) da solução alcoólica de KOH a 0,1N gasto na titulação da amostra; VB = volume (mL) da solução alcoólica de KOH gasto na

titulação da solução solvente (branco); Ct = concentração (N) da solução de KOH obtida na padronização e m = massa (g) da amostra.

4.4.1.5 Ácidos Graxos Livres

A determinação dos ácidos graxos livres em óleo foi realizada de acordo com o método AOCS Ca 5a-406. Pesou-se 5 g da amostra em um erlenmeyer e adicionou-se 50 mL de álcool etílico a 95%, previamente neutralizado com solução aquosa padrão de NaOH aproximadamente 0,1M. Em seguida, aqueceu-se a solução sobre uma placa térmica até iniciar a ebulição. Utilizando 0,5 mL de solução etanólica de fenolftaleína a 1%, como indicador titulou-se a quente com solução aquosa de NaOH aproximadamente 0,1 N, até coloração rósea persistente por 15 segundos.

O cálculo do teor de ácidos graxos livres baseou-se na equação 5:

$$AGL(\%) = \frac{V \times f \times 28{,}02}{m} \qquad \text{(equação 5)}$$

Onde: AGL = teor de ácidos graxos livres; V = volume (mL) da solução de hidróxido de sódio a 0,1 M; *f*= fator da solução de hidróxido de sódio e m = massa (g) da amostra.

4.4.1.6 Água e sedimentos

Para a determinação do teor de água e sedimentos foi usada a norma ASTM D 2709, que determina que uma amostra de 0,1 L do combustível seja centrifugada com rotação de $2{,}2 \times 10^3$ RPM por um tempo médio de $6{,}0 \times 10^2$s em um tubo próprio calibrado para a realização das medidas. Para esse ensaio utilizou-se uma centrifuga Bio ENG, BE-4004-28. Depois da centrifugação o volume de água e sedimentos foi lido diretamente no tubo e

registrados como a porcentagem volumétrica da água e sedimentos da amostra. Três medidas individuais foram realizadas e o resultado foi tomado como a média aritmética delas.

4.4.1.7 Teor de umidade

Para realização do ensaio, pesou-se 5 g da amostra em um cadinho, previamente aquecida por 1 hora em estufa a 105ºC, resfriada em dessecador e pesada. Em seguida, a estufa foi aquecida a 105ºC por uma hora. Posteriormente resfriada no dessecador até temperatura ambiente. Em seguida, a amostra é pesada após o resfriamento até obter um peso quase constante.

O percentual é calculado pela equação 6:

$$\text{Umidade} = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \times 100\% \qquad \text{(equação 6)}$$

Onde: m_1 é peso (g) da amostra pesada; m_2 é peso (g) da amostra pesada após o aquecimento.

4.4.1.8 Índice de saponificação

Para a determinação do índice de saponificação do óleo se utilizou o método recomendado pela Cd 3c - 91 (AOCS, 1993). Pesou-se 2 g da amostra em um erlenmeyer e adicionou-se 20 mL de solução alcoólica de hidróxido de potássio a 4 % m/m. Em seguida, adaptou-se o erlenmeyer a um condensador de refluxo e aqueceu-se até ebulição branda, durante 30 minutos. Posteriormente, adicionou-se 2 gotas de indicador fenolftaleína e logo após titulou-se a quente com ácido clorídrico 0,5 N previamente padronizado até o

desaparecimento da cor rosa. Para realização do branco o mesmo procedimento foi realizado com exceção da adição da amostra.

O cálculo para determinação do índice de saponificação foi feito com a Equação 7:

$$IS = \frac{(VA - VB) \times Ct \times 28}{m} \qquad \text{(equação 7)}$$

Onde: VA é o volume em mL do HCL 0,5 N, gasto na titulação da amostra; VB é o volume em mL do HCL 0,5 N gasto na titulação da solução do solvente (branco); Ct é a concentração da solução de HCl ; m é a massa (mg) da amostra e 28 fator de correção.

4.4.1.9 Ponto de fulgor e combustão

Os pontos de fulgor e de combustão foram determinados num aparelho de medir ponto de fulgor tipo vaso pensky aberto, marca Quimis, modelo Q-292-2 seguindo as recomendações da norma ASTM D 93. Para as medições é colocado na cuba cerca de 0,07 L da substância a ser analisada, depois inicia-se o aquecimento e abre-se o registro de gás para acender a chama, esta deve ser controlada para ter aproximadamente 0,003 m de comprimento. A amostra é aquecida via resistência elétrica, sendo a temperatura medida por um termômetro diretamente imerso na amostra. Faz-se a leitura do ponto de fulgor no termômetro, no momento em que há o primeiro lampejo de chama sai do combustível. A seguir prossegue-se o aquecimento e faz-se a leitura do ponto de combustão no momento em que esse lampejo se espalha para toda a amostra e mantém a chama acesa.

4.4.2 Rendimento

O cálculo do rendimento da reação de transesterificação baseou-se na equação 8:

$$r = \frac{m_1}{m_2} \times 100\% \qquad \text{(equação 8)}$$

Onde: m_1 = massa do biodiesel obtido pela reação de transesterificação (g); m_2 = massa do óleo de arroz antes de reagir (g).

4.4.3 Espectroscopia na região do Infravermelho

Com o objetivo de verificar as variações nas intensidades das bandas de absorbância características de ésteres e de ácidos graxos na região do infravermelho, o óleo e biodiesel obtido na transesterificação foram analisados por espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier. Os espectros na região do infravermelho foram obtidos no modo transmitância no intervalo de 4000 a 400 cm^{-1} com resolução de 4 cm^{-1} e auxílio de uma janela de KBr, em um espectrofotômetro de infravermelho com transformada de Fourier da Bomem, modelo MB102, como mostrado na Figura 15.

Figura 15. Espectrofotômetro de infravermelho com transformada de Fourier.

4.4.4 Análise termogravimétrica

As análises termogravimétricas (TG/DTG) foram realizadas com o objetivo de observar a diferença da estabilidade térmica e os processos de decomposição do óleo e biodiesel de arroz. Além disso, essa técnica foi comparada com o rendimento da reação de transesterificação, a fim de verificar sua eficácia como análise para determinar o teor de ésteres totais.

As amostras de óleo de biodiesel de arroz foram realizadas usando uma termobalança Mettler Toledo TGA/SDTA, modelo 851e como mostrado na Figura 9. As curvas termogravimétricas foram obtidas aquecendo cada uma das amostras, contidas em um cadinho de porcelana, da temperatura ambiente até 900ºC, com uma razão de aquecimento de 10ºC/min e sob atmosfera dinâmica de hélio (25 mL/min).

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS SÓLIDOS CATALÍTICOS

A seguir são discutidos os resultados de caracterização dos suportes e da síntese e caracterização dos catalisadores sintetizados pelo método da impregnação via úmida com solução aquosa com 35% de KI em diferentes tipos de Alumina, amorfa (tipo A) e cristalina (tipo C).

5.1.1 Difração de Raios-X

Os difratogramas de Raios-X das amostras dos suportes Al_2O_3(A e C) e seus respectivos catalisadores KI/Al_2O_3 são mostrados nas Figuras 16 e 17.

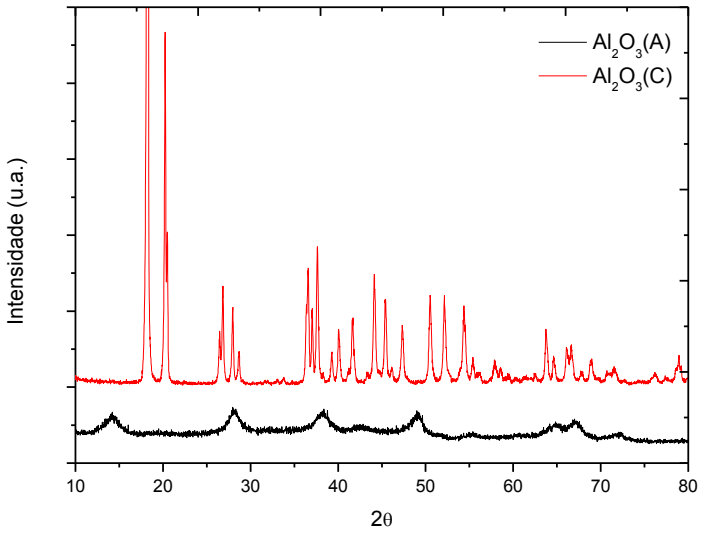


Figura 16. Difratogramas de Raios-X das amostras dos suportes Al_2O_3(A) e Al_2O_3(C).

A Figura 16 mostra os padrões de DRX das Al_2O_3(A e C). A amostra de Al_2O_3(A) exibi os picos de difração em 2θ = 14º, 28º, 38º, 49º, 64º e 67º e verifica-se a partir da referência cristalográfica PDF-(16-0384), analisadas pelo banco de dados JCPDS (ICDD-2002), do programa X'Pert HighScore que os mesmos indicam estrutura monofásica tetragonal amorfa desse suporte. Estas estruturas amorfas foram confirmadas por MEV (vide Figura 24 b).

Os padrões de DRX referentes à Al_2O_3(C) foram 2θ = 18º, 20º, 26º, 27º, 36º, 37º, 43º, 50º, 52º, 54º e 67º. A análise usando o banco de dados JCPDS indicou uma estrutura principal do tipo hexagonal, como mostrado no MEV (ver figuras 26 e 27). Os picos de difração são mais intensos e estreitos, indicando alta cristalinidade desse suporte e menos espaços livres (vacâncias) na estrutura em comparação à alumina amorfa que apresentam picos mais largos, indicando mais espaços livres na sua estrutura. E sendo mais suscetível a incorporação do KI para formação do catalisador. Além disso, o grande número de picos na amostra de Al_2O_3(C) sugere a formação de estruturas de transição (fases secundárias), representadas pelos demais ângulos não mencionados. A formação dessas estruturas atrelada a sua cristalinidade pode dificultar a impregnação do potássio nessa alumina, podendo ocorrer o entupimento dos poros da estrutura principal.

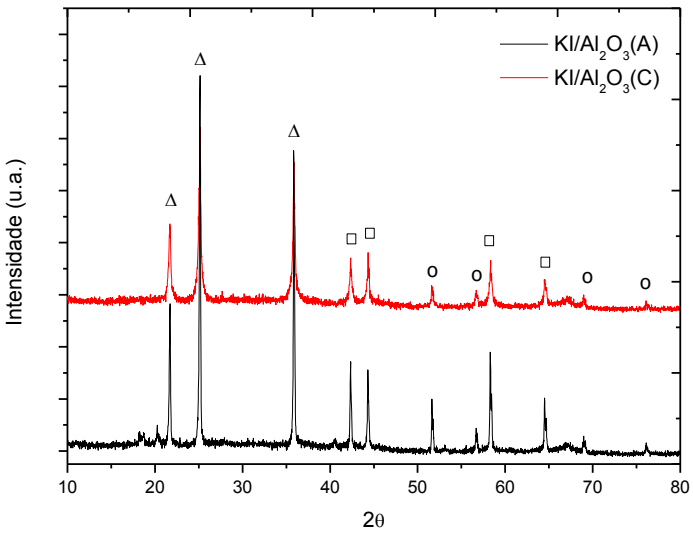


Figura 17. Difratogramas de Raios-X das amostras dos catalisadores KI/Al_2O_3(A) e KI/Al_2O_3(C). (Δ) KI; (□) K_3AlI_6; (o) K_2O.

A Figura 17 mostra o DRX dos catalisadores obtidos quando o iodeto de potássio foi impregnado nos suportes. Observa-se que ocorre uma completa modificação nos difratogramas com o aparecimento de novos picos todos mais estreitos o que indica um material muito mais cristalino. Os novos picos aparecem na mesma posição independentemente do suporte usado (A ou C), mas apresentam intensidades diferentes, sendo maiores para o suporte amorfo. Não se observa a coincidência de nenhum pico entre o suporte sem o KI e o material obtido com o KI impregnado. Isto, provavelmente, ocorre devido à modificação causada nas aluminas pelo aumento de temperatura na presença do KI, o que influência na formação dos materiais, ocorrendo interação entre os átomos que altera a configuração do material. O catalisador KI/Al_2O_3(A) mostra picos mais intensos que o outro catalisador. Assim, considerando que foi usada a mesma quantidade de material no experimento, tem-se uma indicação de que houve maior impregnação de potássio na alumina amorfa, comprovando a suscetibilidade da Al_2O_3(A), á incorporação dos sítios básicos.

A formação de uma estrutura intermediária que de acordo com a literatura é o (K_3AlI_6) é caracterizada pelos picos em 2θ = 42º, 44º, 58º e 64º. Pesquisas mostram que compostos que apresentam iodo são cataliticamente ativos nas reações de transesterificação (XIE; LI, 2006b). Observa-se também o aparecimento de uma nova fase interpretada como sendo o K_2O cujos picos podem ser observados para valores de 2θ em 51º, 56º, 69º e 76º. Observações semelhantes sobre a presença do K_2O foram reportadas em trabalhos recentes (MA et al., 2008; NOIROJ et al., 2009). A presença dos mesmos picos nos dois catalisadores mostra que o procedimento de síntese de ambos os catalisadores sucedeu de forma adequada, porem, a diferença de intensidades indica que a as estruturas tem diferenças de empacotamento e de quantidade de KI absorvido na matriz.

Estudos (BOZ; KARA, 2009; XIE; LI, 2006a) indicam que a alta eficiência do catalisador KI impregnado em alumina está relacionada à basicidade presente na superfície do sólido, devido à formação das espécies de K_2O, sendo que os grupos Al-O-K, serve como sítios ativos para a transesterificação do óleo do farelo de arroz com metanol. A Figura 18 exibe uma proposta de impregnação do iodeto de potássio no suporte de alumina não-calcinado, com a formação da estrutura intermediária K_3AlI_6. Para cada 6 moléculas de KI usadas 3 átomos de K e os 6 de iodo se ligam ao alumínio presentes na estrutura da alumina e os átomos de K restantes, posteriormente serão calcinados formando os sítios básicos K_2O.

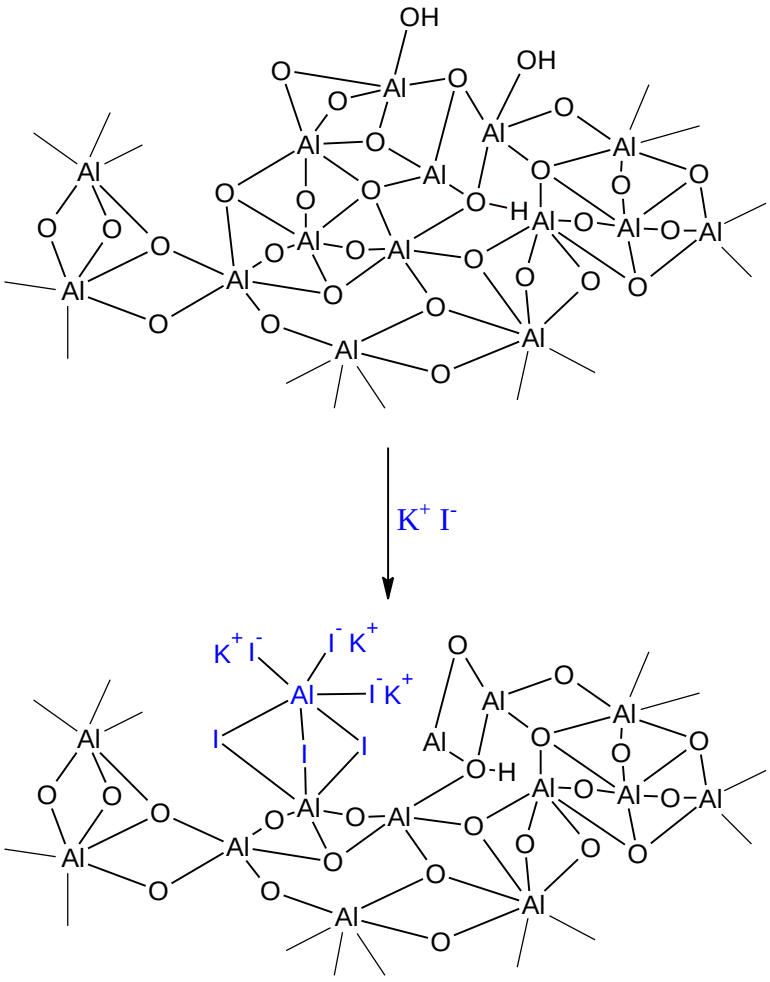


Figura 18. Modelo proposto para impregnação do KI na Al_2O_3 para formação do K_3AlI_6.

5.1.2 Análise termogravimétrica

As Figuras 19 e 21 apresentam as curvas de TG/DTG das amostras de Alumina (A e C) (Figura 19) e seus respectivos catalisadores KI/Al_2O_3 (A e C) (Figura 21). Os dados quantitativos das perdas de massas identificadas nestas curvas são descritas na Tabela 10 (para os suportes) e na Tabela 11 (para os catalisadores).

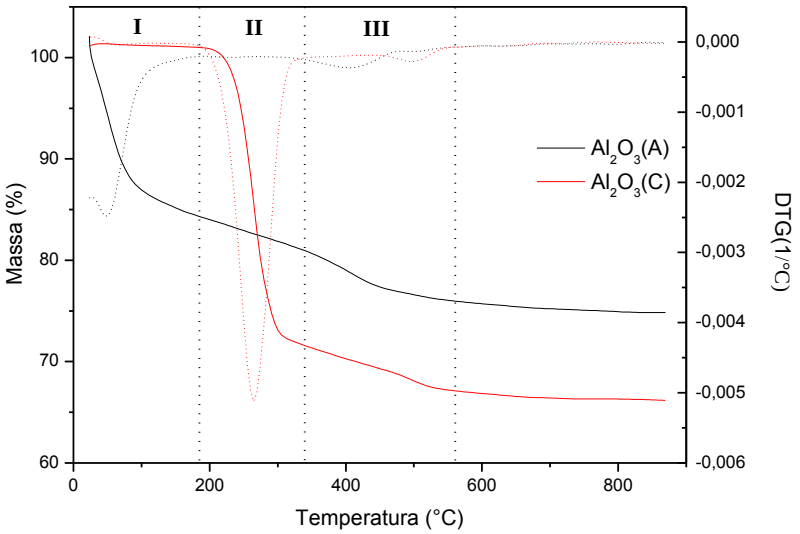


Figura 19. Curvas TG/DTG das amostras dos suportes Al_2O_3(A) e Al_2O_3(C).

Tabela 10. Dados quantitativos das etapas de perda de massa das amostras dos suportes Al_2O_3(A) e Al_2O_3(C).

Amostras	**Faixa de temperatura (ºC)**			**Perda de massa (%)**			**Massa residual (%)**
	I	II	III	I	II	III	
Al_2O_3(A)	30-182	182-340	340-561	17,73	3,46	4,96	73,85
Al_2O_3(C)	-	182-340	340-561	-	29,44	4,45	66,11

Os suportes apresentaram duas e três perdas de massa para as amostras de Al_2O_3(A) e Al_2O_3(C), respectivamente. A Al_2O_3(A) exibe uma perda de massa inicial referente à umidade do ar adsorvida fisicamente na superfície, diferentemente da amostra Al_2O_3(C) que não apresentou essa perda, demonstrando ser um material cristalino, que dificulta a adsorção de umidade na superfície, como mostrado no DRX.

O segundo evento térmico está relacionado à desidroxilação dos grupos AlO(OH) (VERZIU et al., 2009), adsorvidos nos poros internos da alumina, o que dificulta sua remoção. A segunda perda de massa para a amostra Al_2O_3(C) é muito maior (veja resultados

na Tabela 10) que a da amostra de Al_2O_3(A), resultante da influencia da cristalinidade na estrutura. Esta perda de massa reflete a alta organização estrutural, relacionado à decomposição dos grupos OH da estrutura interna da alumina cristalina. O 3º evento térmico também está relacionado à desidroxilação, porém, mais internamente do que mostrado no segundo evento.

Proposta de mecanismo das etapas de decomposição térmica das amostras de alumina (A e C) são mostrados na Figura 20.

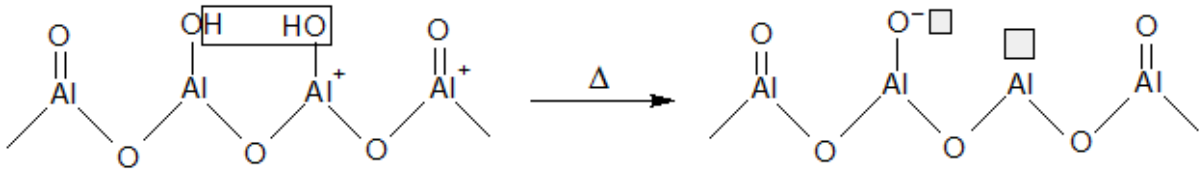


Figura 20 – Proposta de mecanismo da decomposição térmica das amostras de Alumina (A e C).

Na desidroxilação regular da superfície da alumina ocorre o aparecimento de oxigênio (O^-) e vacâncias que correspondem a prótons que foram retirados e a OH que foram abstraídos. De acordo com este modelo a formação de H_2O a partir de grupos OH vizinhos criaria defeitos de carga, de forma que a carga resultante seja a menor possível no plano do cristal. Essa deficiência pode ser suprida quando o material sofrer a incorporação do potássio, gerando basicidade.

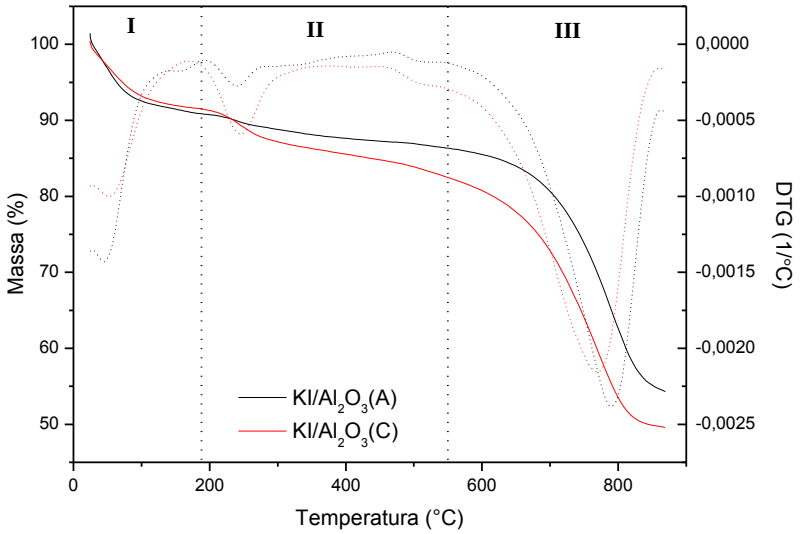


Figura 21. Curvas TG/DTG das amostras dos catalisadores KI/Al_2O_3(A) e KI/Al_2O_3(C).

Tabela 11. Dados quantitativos das etapas de perda de massa das amostras dos catalisadores KI/Al_2O_3(A) e KI/Al_2O_3(C).

Amostras	**Faixa de temperatura (ºC)**			**Perda de massa (%)**			**Massa residual (%)**
	I	II	III	I	II	III	
KI/Al_2O_3(A)	27-187	187-551	551-869	10,60	4,56	32,01	52,83
KI/Al_2O_3(C)	27-185	185-549	549-868	8,94	9,02	32,89	49,15

Após a impregnação do potássio, a estrutura do material foi modificada como ilustrado no DRX, essa alteração é comprovada também na curva de TG/DTG dos catalisadores que exibem três perdas de massas. A primeira perda é mais intensa para o catalisador obtido com a alumina amorfa, embora os valores não sejam muito diferentes. Esta perda pode ser atribuída a desidroxilação nas estruturas mais externas do material. A segunda perda é muito mais intensa para o catalisador obtido com a alumina cristalina e corresponde ao dobro deste mesmo evento para a alumina amorfa, o que confirma que a alumina cristalina

apresenta uma estrutura mais bem organizada. Esta perda é atribuída a desidroxilação das estruturas mais internas do material. Uma 3ª perda de massa acima de 32% da massa total (cerca de 1/3 da massa total) da fase ativa ocorre para os dois catalisadores. Essa terceira perda inicia-se próximo a 550ºC e é atribuída à combinação da decomposição térmica do composto intermediário formado na impregnação K_3AlI_6 (VERZIU et al., 2009), sais de KI não calcinado (XIE et al., 2006b), e do óxido de potássio (K_2O) formado na calcinação.

5.1.3 Adsorção/Dessorção de nitrogênio

As isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio a 77 K para as amostras de Al_2O_3(A), Al_2O_3(C) e seus respectivos catalisadores KI/Al_2O_3(A), KI/Al_2O_3(C) estão apresentadas nas Figuras 22 e 23.

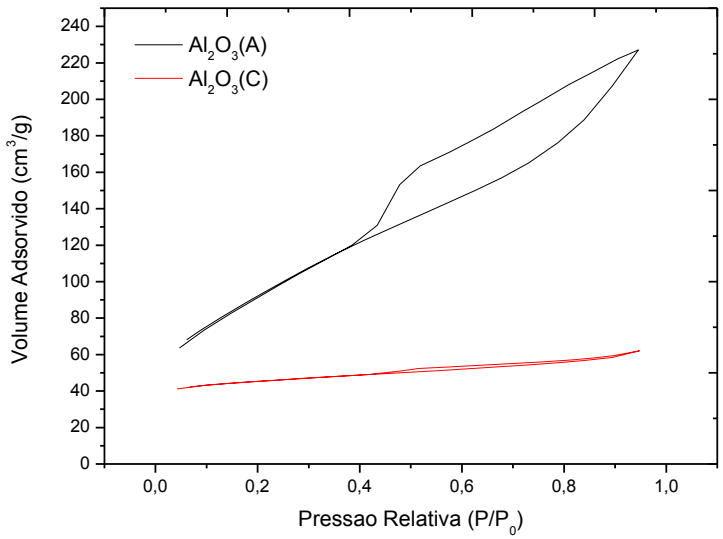


Figura 22**.** Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio das amostras dos suportes Al_2O_3(A) e Al_2O_3(C).

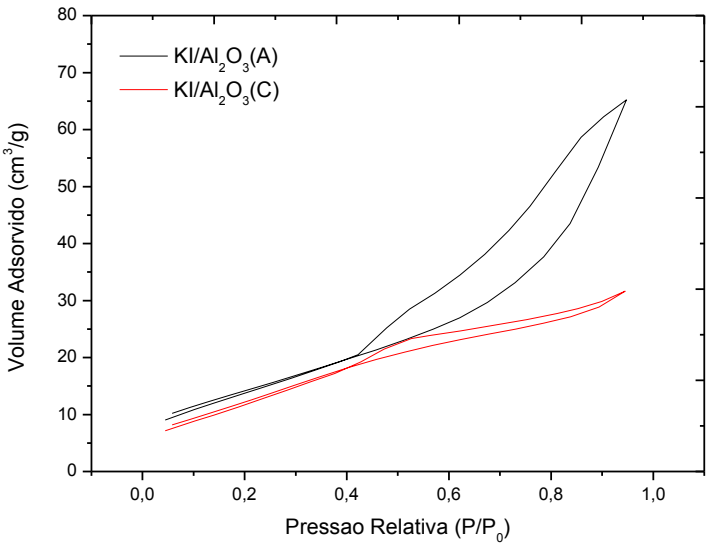


Figura 23. Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio das amostras KI/Al_2O_3(A) e KI/Al_2O_3(C).

As isotermas possuem cinco tipos, variando em função do tamanho do poro sobre a adsorção de N_2. Todas as amostras apresentaram isoterma do tipo IV, uma vez que é observada uma histerese em valores intermediários de p/p_0, indicando que houve condensação de nitrogênio em poros presentes nos sólidos analisados. Esse tipo de isoterma revela que o processo de adsorção e dessorção não é totalmente reversível, ou seja, o processo de adsorção é diferente do processo de dessorção. O ciclo de histerese pode ser classificado como do tipo H3, uma vez que não nenhuma limitação de adsorção de nitrogênio em elevados valores de p/p_0, uma vez que é observada a condensação de nitrogênio em valores de p/p_0 intermediários (e não somente em valores elevados de p/p_0), indicando a existência de uma população de poros de menor diâmetro ao lado dos poros maiores.

Uma análise comparativa entre os tipos de alumina revela que alumina cristalina adsorve um volume de nitrogênio três vezes menor que a alumina amorfa. Isso esta relacionado à alta cristalinidade do suporte cristalino e formação de estruturas secundárias que contribuem para entupimento dos poros da estrutura principal desse suporte (como mostrado nos resultados anteriores), essa entupimento dificulta a adsorção nesse sólido.

Após a impregnação do potássio, houve uma diminuição no volume adsorvido, ocasionado pela obstrução dos poros dos sítios ativos no suporte catalítico. O catalisador

$KI/Al_2O_3(C)$ adsorveu a metade do volume adsorvido pelo seu suporte, enquanto que para o $KI/Al_2O_3(A)$ a adsorção foi mais de três vezes menor que o adsorvido pelo suporte. Com respeito à absorção total, a alumina do tipo A incorporou aproximadamente 3 vezes mais nitrogênio que outra, esses resultados estão em sintonia qualitativa com os padrões de DRX. A sintonia quantitativa não é tão perfeita, sendo que o TG/DTG mostra as terceiras perdas de massa dos catalisadores semelhantes, sendo um pouco maior para a amostra cristalina que para a amorfa. Isto indica que embora haja mais espaço na estrutura amorfa quem incorporou mais KI foi a amostra cristalina e não a amorfa. Estes resultados mostram que as estruturas amorfas e cristalinas apresentam não apenas empacotamentos diferentes, mas estruturas com poros de tamanhos diferentes, sendo que a combinação de empacotamento com tamanho de poros que permite maior impregnação de KI é a estrutura cristalina.

As propriedades texturais de todas as amostras, obtidas a partir das isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio a 77 K estão apresentadas nas Tabelas 12 e 13.

Tabela 12 – Propriedades texturais das amostras dos suportes $Al_2O_3(A)$ e $Al_2O_3(C)$.

Amostras	Área Superficial BET (m^2/g)	Volume de poros (cm^3/g)	Diâmetro de poros (nm)
$Al_2O_3(A)$	340,6	0,06	1,83
$Al_2O_3(C)$	140,6	0,06	2,01

nd = não determinado

Quando comparados os tipos de alumina, a $Al_2O_3(C)$ mostrou uma área superficial de 140,6 m^2/g, com a formação das estruturas de transição que pode ter ocasionado a obstrução dos poros da estrutura principal, menor que a alumina amorfa 340,6 m^2/g que apresenta maior grau de porosidade um sistema monofásico. Os resultados dos diâmetros de poros comprovam a existência de uma população de microporos na alumina amorfa, e uma população mista para alumina cristalina, apresentando microporos e mesoporos, referentes às estruturas de transição desse suporte. O diâmetro de poros apresentado por essa amostra, esta situado na faixa intermediaria. Segundo a referência da IUPAC, afirma que materiais com diâmetro de poros

inferior a 2 nm esta classificada como matérias microporosos, enquanto os materiais que apresentar um diâmetro na faixa de 2-50 nm são materiais mesoporosos.

Tabela 13. Propriedades texturais das amostras dos catalisadores KI/Al_2O_3(A) e KI/Al_2O_3(C).

Amostras	Área Superficial BET (m^2/g)	Volume de poros (cm^3/g)	Diâmetro de poros $(nm)_{ADS-DES}$
KI/Al_2O_3(A)	53,5	nd	1,54-1,80
KI/Al_2O_3(C)	49,5	nd	1,73-1,81

nd = não determinado

As propriedades texturais mostradas na Tabela 13 dos catalisadores apresentam valores semelhantes, isso mostra que esses resultados estão em sintonia com o DRX, TG/DTG que indicaram mesma estrutura para os catalisadores sintetizados.

Comparando os dados relativos às amostras dos suportes com o catalisador, como esperado com o deposito do iodeto de potássio houve diminuição da área superficial, diâmetro de poros e volume de poros.

Quando comparados apenas entre si, o catalisador amorfo apresenta área superficial ligeiramente maior que a da estrutura cristalina, o que justificaria um melhor desempenho para este sólido, pois há maior exposição dos sítios catalíticos básicos. A alta área superficial do suporte tem um fator importante na incorporação das espécies ativas no catalisador. Não foi possível detectar diferenças no volume dos poros com a técnica usada e o tamanho dos poros é ligeiramente maior na estrutura cristalina, o que justifica a maior absorção verificada por TG/DTG nestes materiais. Estes resultados indicariam que a impregnação com KI é mais influenciada pelo tamanho dos poros necessitando de poros com um tamanho mínimo para ocorrer. Assim mesmo com menor quantidade de poros, a estrutura cristalina seria a que é mais impregnada.

Quanto ao diâmetro e o volume de poros, eles diminuíram com a impregnação do potássio. A possível razão é que a formação de uma camada de compostos do metal alcalino

na superfície do suporte reduz os poros menores tem um efeito menos expressivo nos poros mais largos.

5.1.4 Microscopia eletrônica de varredura

As Figuras 24 a 27 apresentam as micrografias eletrônicas de varredura das amostras Al_2O_3(A) (Figura 24), KI/Al_2O_3(A) (Figura 25), Al_2O_3(C) (Figura 26), e KI/Al_2O_3(C) (Figura 27).

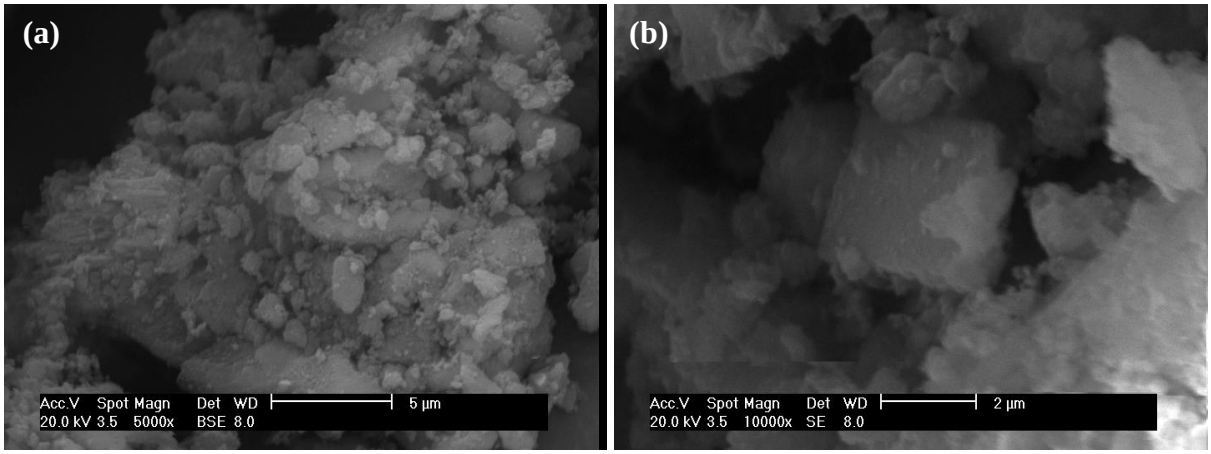


Figura 24**.** Microscopia eletrônica de varredura (MEV) da amostra de Al_2O_3(A), (a) 5000x e (b)10000x.

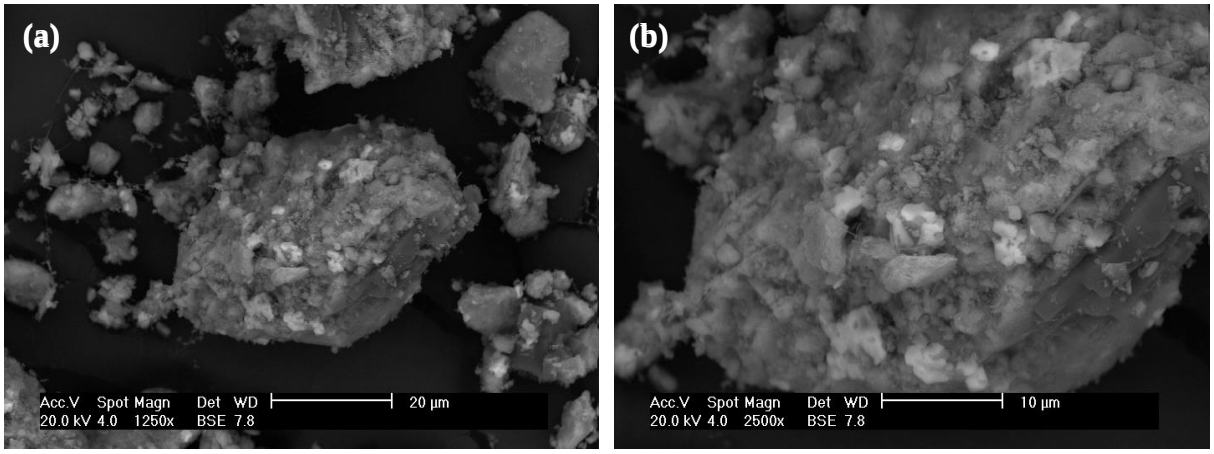


Figura 25**.** Microscopia eletrônica de varredura (MEV) da amostra de KI/Al_2O_3(A), (a) 1250x e (b)2500x.

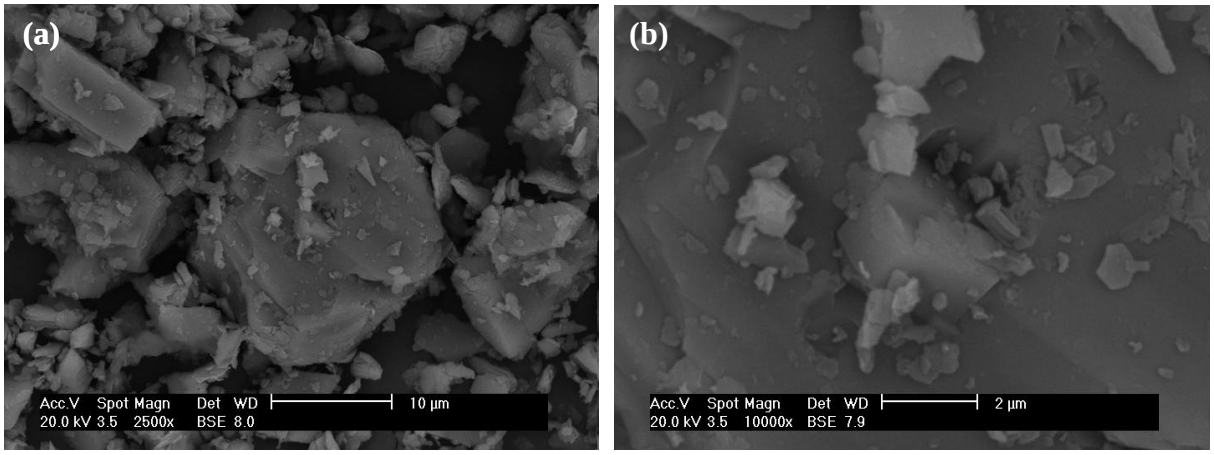


Figura 26**.** Microscopia eletrônica de varredura (MEV) da amostra de Al_2O_3(C), (a) 2500x e (b)10000x.

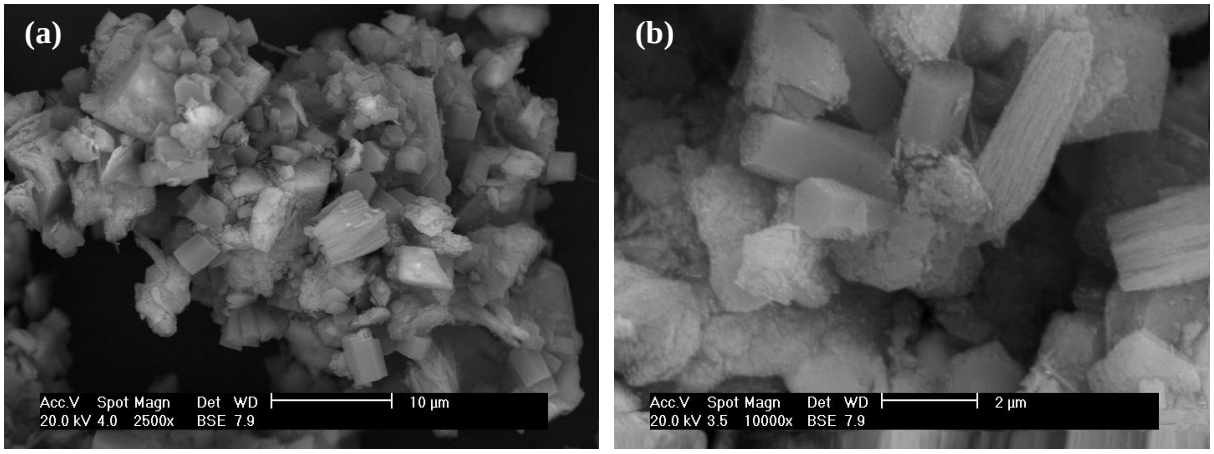


Figura 27**.** Microscopia eletrônica de varredura (MEV) da amostra de KI/Al_2O_3(C), (a) 2500x e (b)10000x.

As micrografias das amostras Al_2O_3(A) mostram a formação de aglomerados apresentando estrutura amorfa, com partículas de tamanho irregulares aproximadamente entre 2-60 µm, como ilustra a Figura 24 (a) e (b). Na Figura 24 pode-se ver uma estrutura tetragonal evidenciado pelo DRX e a base de dados da JCPDS, nessa rede todos os pontos reticulares estão localizados nos vértices do paralelepípedo que constitui a célula. Após a impregnação do KI, a estrutura apresentou uma alta dispersão na superfície do suporte, também com tamanhos irregulares ente 2-60 µm (ver Figura 25).

A Figura 26 mostra as micrografias referentes à Al_2O_3(C), apresentando uma estrutura cristalina, com partículas de tamanho irregulares aproximadamente entre 1-10 µm. Apresenta estrutura principal hexagonal, com estruturas secundárias. Na Figura 27 é possível

observar a estrutura hexagonal bem definida do suporte alumina cristalina, e também a presença do potássio impregnado na estrutura da alumina (aglomerados brancos). Os tamanhos detectados nestas estruturas são muito menores confirmando o maior empacotamento das mesmas e, portanto, menor espaço livre para impregnação.

5.1.5 Teste de basicidade

A Tabela 14 mostra os valores do teste de basicidade para as amostras de Al_2O_3(A), KI/Al_2O_3(A), Al_2O_3(C) e KI/Al_2O_3(C).

Tabela 14. Medidas das basicidade dos suportes e dos catalisadores.

Amostras	**Basicidade (mmol/g)**
Al_2O_3(A)	nd
KI/Al_2O_3(A)	1,374
Al_2O_3(C)	nd
KI/Al_2O_3(C)	1,208

nd = não determinado

Com relação à basicidade, foi considerado que 1 mol de biftalato ácido de potássio corresponde a 1 mol de centros básicos. Como esperado, sabendo que as aluminas são de caráter neutro, os suportes não apresentaram sítios básicos. Quando incorporado o potássio, gerou sítios básicos no catalisador formado. O resultado dessa alta basicidade está relacionado com a alta atividade do catalisador, em virtude da formação da nova fase K_2O na superfície do catalisador. Pode-se afirmar, portanto, que a basicidade e a área superficial, são fatores que tem influência direta na atividade dos catalisadores. Como os resultados apresentam catalisadores amorfos com maior área superficial e basicidade, embora com tamanhos de poros menores espera-se que estes sejam os melhores desempenhos na obtenção de biodiesel.

5.2 CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO E BIODIESEL DE ARROZ

5.2.1 Propriedades físico-químicas

Algumas propriedades combustíveis do óleo de farelo de arroz e biodiesel são mostradas na Tabela 15. O biodiesel sintetizado com 5% KI/Al_2O_3(A) apresenta melhor conversão em ésteres metílicos, sendo ideal caracterizar e comparar suas propriedades físico-químicas com as normas específicas para o biodiesel puro (B100).

Tabela 15. Propriedades físico-químicas do óleo e biodiesel de farelo de arroz.

Propriedades	**Método**	**Óleo de arroz**	**Biodiesel**	**Limites**
Massa específica à 20ºC (kg/m^3)	ASTM D 4052	917,4	881,4	850-900
Viscosidade Cinemática (mm^2/S^2)	ASTM D 445	41,275	4,785	3,0-6,0
Tensão superficial (mN/m)	–	32,1	33,72	–
Índice de acidez (mg KOH/g)	ASTM D 446	0,55	0,47	<0,5
Ácidos graxos livres (%)	–	0,0105	0,0315	–
Umidade (%)	–	0,01	nd	–
Água e sedimentos (%)	ASTM D 2709	nd	nd	<0,05
Índice de Saponificação (mg/KOHg)	–	190,49	186,64	–
Ponto de fulgor (ºC)	ASTM D 93	323	187	>100
Ponto de combustão (ºC)	–	363	204	–

Condições reacionais: Quantidade de catalisador 5% de KI/Al_2O_3(A); Razão molar de methanol/oleo de 15:1, tempo de reação de 8 h e temperatura de refluxo. nd = não detectado.

O óleo de farelo de arroz apresenta valores muito elevados das propriedades combustíveis, especialmente viscosidade, assim, limitando o seu uso direto como combustível para motores diesel. Após transesterificação, a viscosidade cinemática é reduzida em relação ao óleo puro de farelo de arroz. A baixa viscosidade do biodiesel (4,785 mm^2/S) em relação ao óleo significa que esse combustível será atomizado com maior facilidade no interior da câmara de combustão, o que, consequentemente, diminuirá a possibilidade de acúmulo de depósitos nos filtros de combustível e nos sistemas de injeção. Como esperado, redução semelhante nas análises de massa específica, com a exceção da tensão superficial que apresentou comportamento diferente do esperado.

Uma alta tensão superficial pode acarretar prejuízos no funcionamento do motor, como entupimentos e dificuldades de vaporização. Essas propriedades fluidodinâmicas são relacionadas ao tamanho das cadeias, quando os triglicerídeos sofrem a transesterificação, uma macromolécula de triglicerídeo quebra-se formando três moléculas menores de ésteres, dessa forma, diminuindo os valores dessas propriedades. Também influenciam neste processo o tipo de estruturas como presença de átomos que formam ligações de hidrogênio e presença de ramificações, bem como sua distribuição nas moléculas (SANTOS, 2010).

O ponto de fulgor do óleo de farelo de arroz e biodiesel foram especificados para serem superiores a 100 °C, valor que é seguro para manuseio e armazenamento. O ponto de fulgor está relacionado com a massa molecular dos compostos orgânicos, sendo que, quanto menor esta massa mais fácil é a vaporização dos mesmos e em conseqüência menor a sua temperatura de fulgor. Vale observar, que Biodiesel que apresentam valores de ponto de fulgor abaixo das normas estabelecidas, podem ser prejudiciais à bomba de combustível e aos selos, e também poderia contribuir para uma queima irregular do combustível.

Os teores de umidade, água e sedimentos apresentou valores baixos para o óleo e não detectados para biodiesel, mostrando que a matéria-prima utilizada é de alta qualidade quando submetida à transesterificação. Esses compostos influenciam negativamente na reação, elevando acidez e/ou podendo haver a formação de sabão ou emulsões, diminuindo na conversão em biodiesel. Essa acidez pode reduzir a vida útil do filtro de combustível, além de tornar o combustível corrosivo. Haja visto que o óleo precisa passar por um processo de purificação ou filtração antes de ser utilizado. Pois a presença de microrganismos é conseqüente de menor estabilidade à estocagem, o que provoca deterioração do biodiesel,

ocasionando prejuízo na combustão, além de acelerar a saturação dos filtros e provocar danos ao sistema de combustível.

O índice de acidez mostrou valor baixo para o óleo, comprovando mais uma vez um óleo de alta qualidade, ideal para transesterificação básica. Após a transesterificação, a acidez diminui um pouco, ficando dentro das normas da ANP para biodiesel puro que é de 0,5 mgKOH/g.

A quantidade de ácidos graxos livres também tem implicação direta na reação de transesterificação, para o rendimento máximo da reação o valor deve ser inferior a 0,5%. Estes são indicativos de impurezas e podem afetar no rendimento da reação e maior formação de subprodutos. Os resultados para o óleo e biodiesel apresentaram valores baixos, indicando que a matéria-prima utilizada e o produto são de alta qualidade.

Os índices de saponificação foram relativamente baixos, mostrando em sintonia com os valores dos ácidos graxos livres, influenciando também, na formação do biodiesel.

Os resultados das propriedades combustíveis analisadas para o biodiesel estão de acordo com especificações da legislação vigente para o B100.

5.2.2 Espectroscopia na região do Infravermelho

A Figura 28 apresenta as bandas de adsorção dos espectros na região do infravermelho do óleo e biodiesel de arroz utilizando 5% de KI/Al_2O_3(A).

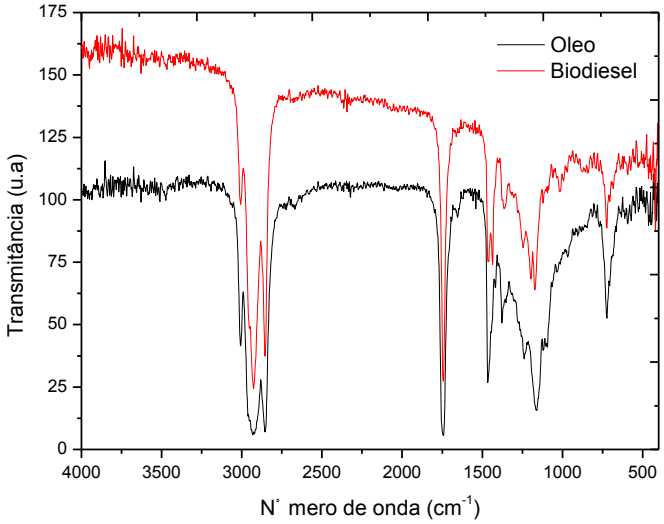


Figura 28. Espectros de FT-IR de transmitância sobrepostos do óleo e biodiesel de arroz sintetizado com 5% de KI/Al_2O_3(A).

Pode-se notar que os espectros das amostras de triglicerídeos e dos ésteres metílicos são semelhantes, devido à similaridade estrutural existente entre ambos. O aparecimento de insaturações é indicado pela banda presente na região de 3008 cm^{-1}. Bandas características dos alcanos com cadeias hidrocarbônicas longas, adsorção com intensidade forte entre 2925 e 2854 cm^{-1} referente às vibrações de estiramento assimétrico do grupo $(CH_2)_n$ e CH_3, deformação assimétrica do grupo CH_3 em 1460 cm^{-1}, observado também em 725 cm^{-1}. Apresentam bandas características dos ésteres como à deformação axial do grupo carbonila C=O em 1741 para o óleo e 1743 cm^{-1} para o biodiesel. Deformação axial C-O com duas bandas médias em 1162 e 1093 cm^{-1} para o óleo de arroz, no biodiesel a região de adsorção foram em 1172 e 1093 cm^{-1}. A ausência de uma adsorção larga na região entre 3300-2500 cm^{-1} indica que o óleo e o biodiesel não apresentam umidade, confirmando a eficiência da etapa de secagem.

5.2.3 Análise termogravimétrica

As curvas de TG/DTG do óleo de arroz e dos biodiesel sintetizados com $KI/Al_2O_3(A)$ são mostradas nas Figuras 29 e 30. Os dados quantitativos das perdas de massas identificadas nestas curvas são descritas na Tabela 16.

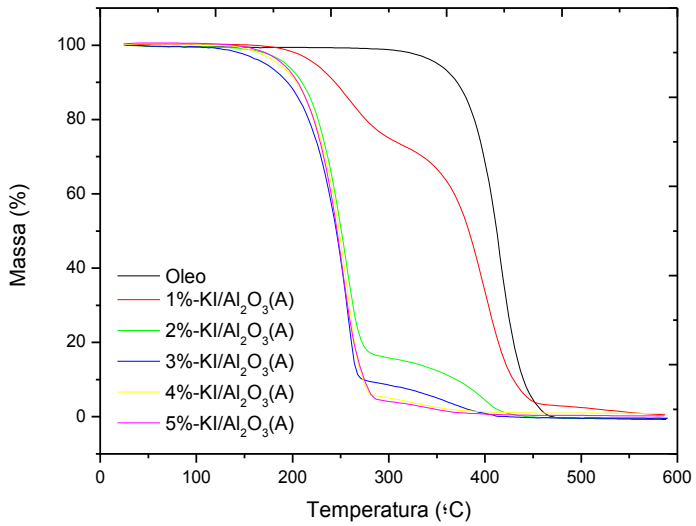


Figura 29. Curvas de TG sobrepostas das amostras de óleo e dos biodieseis sintetizados com o catalisador $KI/Al_2O_3(A)$ variando a proporção de 1 a 5%.

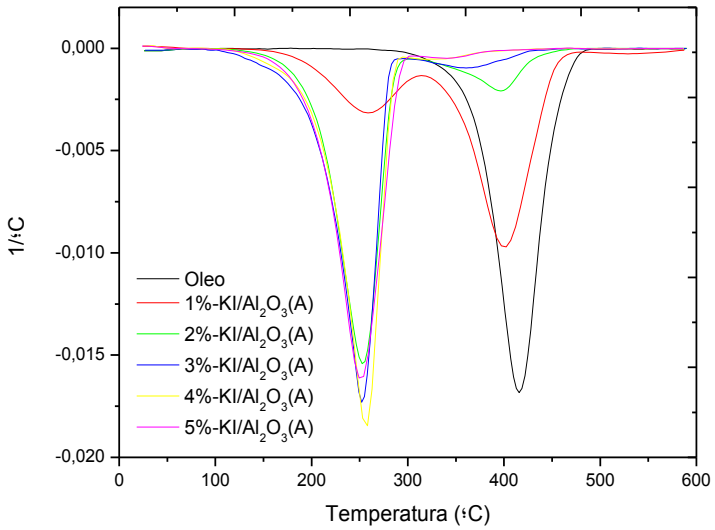


Figura 30. Curvas de DTG sobrepostas das amostras de óleo e dos biodieseis sintetizados com o catalisador $KI/Al_2O_3(A)$ variando a proporção de 1 a 5%.

Tabela 16. Dados quantitativos da análise termogravimétrica do óleo e biodiesel de arroz sintetizados com o catalisador $KI/Al_2O_3(A)$.

Amostras	**Etapas**	**ΔT(ºC)**	**Tmáx.(ºC)**	**Δm (%)**	**m_R (%)**
Óleo de arroz	1	303,1-473,2	415,8	99,3	0,7
1%-$KI/Al_2O_3(A)$	1	169,8-314,1	258,7	**27,9**	
	2	314,1-475,4	400,6	70,1	2,0
2%-$KI/Al_2O_3(A)$	1	148,9-289,4	252,4	**82,6**	
	2	289,4-454,6	396,6	16,6	0,8
3%-$KI/Al_2O_3(A)$	1	127,6-286,1	252,0	**89,6**	
	2	286,1-432,5	357,7	9,4	1,0
4%-$KI/Al_2O_3(A)$	1	125,6-294,6	257,7	**94,9**	
	2	294,6-418,8	339,4	4,2	0,9
5%-$KI/Al_2O_3(A)$	1	120,0-301,1	249,5	**96,2**	
	2	301,1-404,9	340,6	3,5	0,3

Δm = Perda de massa; m_R = massa residual; $T_{máx}$ = temperatura do pico da DTG

As curvas de TG e DTG do óleo de arroz e dos biodieseis sintetizados com $KI/Al_2O_3(C)$ são mostradas nas Figuras 31 e 32. Os dados quantitativos das perdas de massas identificadas nestas curvas são descritas na Tabela 17.

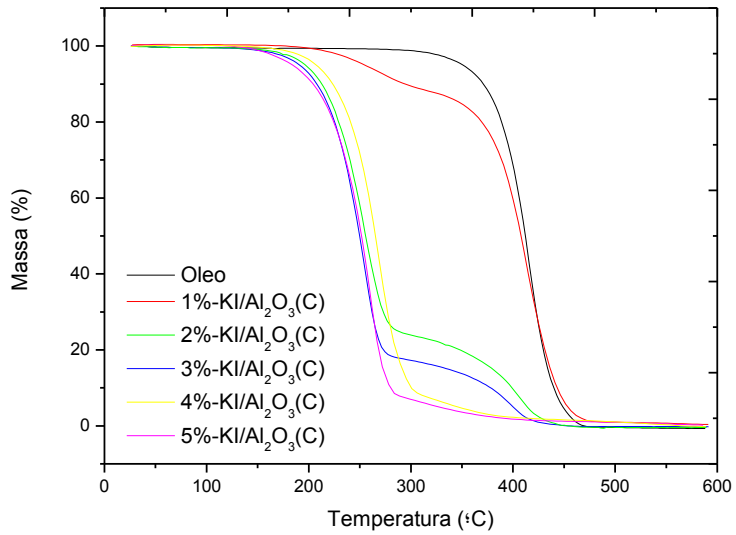


Figura 31. Curvas de TG sobrepostas das amostras de óleo e dos biodieseis sintetizados com o catalisador $KI/Al_2O_3(C)$ variando a proporção de 1 a 5%.

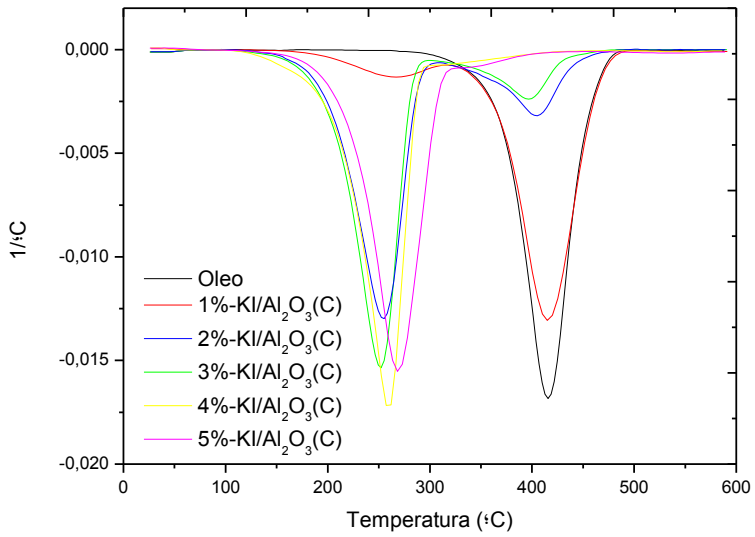


Figura 32. Curvas de DTG sobrepostas das amostras de óleo e dos biodieseis sintetizados com o catalisador $KI/Al_2O_3(C)$ variando a proporção de 1 a 5%.

Tabela 17. Dados quantitativos da análise termogravimétrica do óleo e biodiesel de arroz sintetizados com o catalisador $KI/Al_2O_3(C)$.

Amostras	Etapas	ΔT(ºC)	Tmáx.(ºC)	Δm (%)	m_R (%)
Óleo de arroz	1	303,1-473,2	415,8	98,9	1,1
1%-$KI/Al_2O_3(C)$	1	177,4-321,8	266,9	**12,6**	
	2	321,8-486,5	415,6	86,8	0,6
2%-$KI/Al_2O_3(C)$	1	140,7-304,1	252,4	**75,60**	
	2	304,1-459,1	405,2	23,78	0,6
3%-$KI/Al_2O_3(C)$	1	128,5-295,7	252,3	**81,93**	
	2	295,7-463,4	397,1	17,57	0,5
4%-$KI/Al_2O_3(C)$	1	124,3-298,1	260,6	**90,15**	
	2	298,1-432,6	380,1	8,10	1,75
5%-$KI/Al_2O_3(C)$	1	119,5-293,1	257,2	**92,56**	
	2	293,1-427,8	368,9	6,07	1,4

Para o óleo a única perda de massa é atribuída à decomposição e/ou volatilização dos triglicerídeos, mostrando uma massa residual muito baixa, sugerindo que o óleo tem alto grau de pureza, e baixo teor de ácidos graxos livres. Os biodieseis apresentaram dois eventos térmicos, a 1ª perda de massa equivalente a formação dos ésteres metílicos, onde as temperaturas iniciais da termodecomposição observados são bem inferiores ao do óleo. Os resultados mostram que com o aumento da quantidade dos catalisadores aumenta também o teor de ésteres metílicos obtidos. Isso mostra que o aumento da quantidade de catalisador influência no aumento da conversão. Portanto, foi observado pela medida da TG que o melhor resultado é obtido com 5% em massa do catalisador $KI/Al_2O_3(A)$ produzindo 96,2% de

conversão em biodiesel. A segunda perda de massa é atribuída aos resíduos de mono, di e triglicerídeos, em conformidade com as curvas de DTG dos biodieseis, esses eventos se aproximam do perfil mostrado na decomposição térmica do óleo, indicando a presença de triglicerídeos que não reagiram. Estas quantidades diminuem com o aumento da quantidade de catalisador usado, confirmando a eficiência do mesmo e mostrando que apenas 5% em massa é suficiente para se atingir altos valores de conversão.

A volatilização a alta temperatura desses resíduos é um indicativo que pode ocorrer um aumento na formação de depósito de carbono (coque) na câmara de combustão de motores abastecidos com B100.

Comparando os resultados obtidos com os dois catalisadores pode-se ver que o feito a partir de alumina amorfa é mais eficiente que o feito com alumina cristalina. Este resultado é coerente com os resultados de basicidade e área superficial discutidos anteriormente.

5.2.4 Influência da quantidade de catalisador na formação do biodiesel

A quantidade de catalisador 35% $KI_{(aq.)}$ impregnado em Al_2O_3 (A e C) foi variada na faixa de 1 a 5%, verificando sua influência no rendimento da reação, como mostrado na Figura 33.

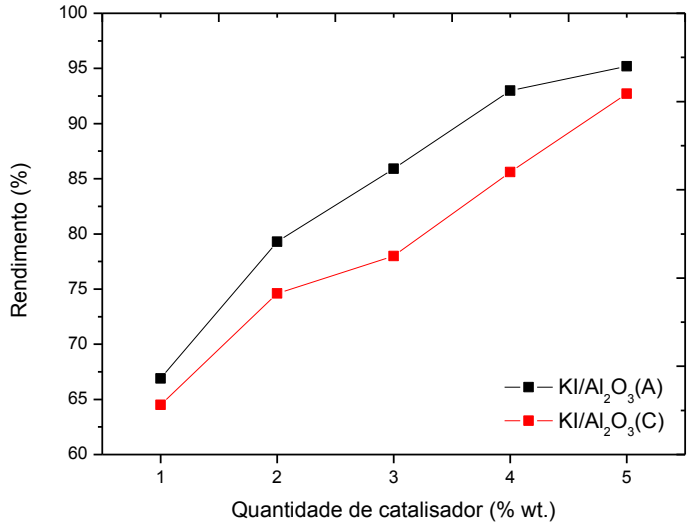


Figura 33. Rendimento do biodiesel em função da quantidade de catalisador KI/Al_2O_3(A) e KI/Al_2O_3(C).

Os resultados mostram que com o aumento da quantidade de KI/Al_2O_3 aumenta significativamente o rendimento da reação. A presença do catalisador influência diretamente no processo de transesterificação. O aumento da massa do catailisador acarreta em um aumento da disponiblidade de sítios básicos e, por consequência, um aumento na quantidade de produto formado nas mesmas condições reacionais. Quando usado menos que 3% em massa de catalisador, os resultados para os rendimentos são baixos (~ 80%). Foi observado que com 5% do catalisador KI/Al_2O_3(A) obteve-se o melhor resultado, com o rendimento de 95,2% de biodiesel. A Figura 34 mostra a conversão em biodiesel referente às medidas da TG dos biodieseis em função da quantidade de catalisador.

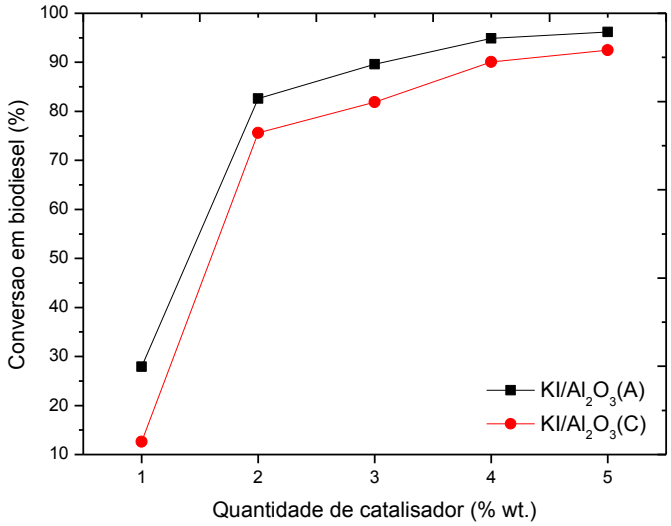


Figura 34. Conversão em biodiesel em função da quantidade de catalisador determinado pela análise de TG.

Estes diferentes métodos mostram o mesmo comportamento de aumento com o aumento da quantidade de catalisador para ambos os catalisadores. Também mostram que o $KI/Al_2O_3(A)$ é mais eficiente na reação de transesterificação. Também mostram uma boa correlação numérica com exceção da síntese realizada com 1% para ambos os catalisadores, onde o rendimento para $KI/Al_2O_3(A)$ e $KI/Al_2O_3(C)$ foram de 66,9% e 64,5% respectivamente, com a conversão obtida por TG mostrando apenas 27,9% e 12,6%. Essa divergência sugere que a utilização de pequenas quantidades de catalisador aumenta a possibilidade de erro.

Devemos destacar, além disso, que o rendimento é resultado qualitativo, e não específica necessariamente a quantidade de biodiesel formado. Nesse caso, a massa do biodiesel é obtida por cálculos que incluem as impurezas presente como óleo e diminuem o valor obtido. O melhor rendimento obtido na reação (95,2%) ficou próximo com a medida de TG que foi de 96,2% de conversão em biodiesel.

5.2.5 Influência da quantidade de catalisador na massa específica e na viscosidade cinemática

Os gráficos da influência da quantidade de catalisador na massa específica e viscosidade cinemática dos biodieseis sintetizados com KI/Al_2O_3(A) e KI/Al_2O_3(C) são mostradas nas Figuras 35 e 36. A Tabela 18 e 19 mostra os dados quantitativos da massa específica, viscosidade cinemática do óleo e dos biodieseis e rendimento da reação.

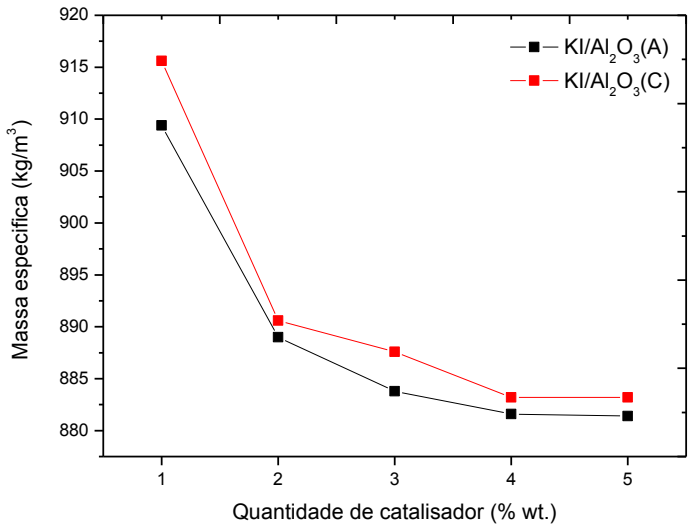


Figura 35. Medida de massa específica em função da quantidade de catalisador.

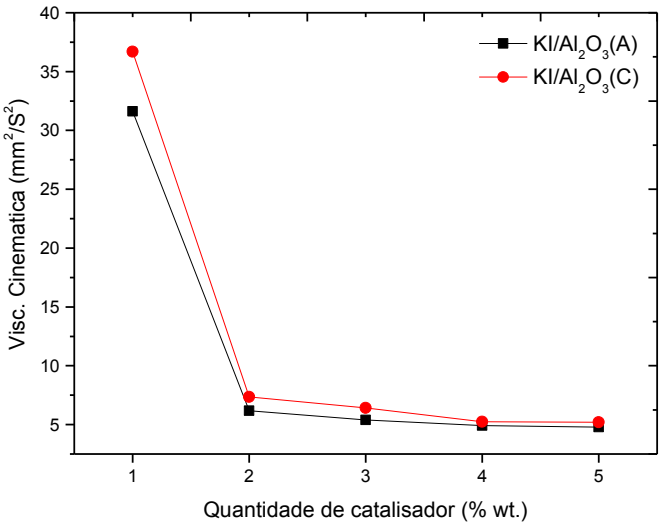


Figura 36. Medida da viscosidade cinemática em função da quantidade de catalisador.

Tabela 18. Análise qualitativa da influência da quantidade de catalisador na formação do biodiesel sintetizado com $KI/Al_2O_3(A)$.

Amostras	**Massa esp. (kg/m^3)**	**Visc. Cin.(mm^2/S^2)**	**Rendimento (%)**	**Conversão (%)**
Óleo de arroz	917,4	41,275	-	-
1%-$KI/Al_2O_3(A)$	909,4	31,621	66,9	27,5
2%-$KI/Al_2O_3(A)$	889,0	6,186	79,3	82,6
3%-$KI/Al_2O_3(A)$	883,8	5,398	85,9	89,6
4%-$KI/Al_2O_3(A)$	881,6	4,918	93,0	94,9
5%-$KI/Al_2O_3(A)$	881,4	4,785	95,2	96,2
Especificações	**850-900**	**3,0-6,0**	-	**96,5%**

Tabela 19. Análise qualitativa da influência da quantidade de catalisador na formação do biodiesel sintetizado com $KI/Al_2O_3(C)$.

Amostras	**Massa específica (kg/m^3)**	**Visc. cinemática (mm^2/S^2)**	**Rendimento (%)**	**Conversão (%)**
Óleo de arroz	917,4	41,275	-	-
1%-$KI/Al_2O_3(C)$	915,6	36,702	64,5	12,6
2%-$KI/Al_2O_3(C)$	890,6	7,350	74,6	75,6
3%-$KI/Al_2O_3(C)$	887,6	6,425	78,0	81,9
4%-$KI/Al_2O_3(C)$	883,2	5,233	85,6	90,2
5%-$KI/Al_2O_3(C)$	883,2	5,190	92,7	92,6
Especificações	**850-900**	**3,0-6,0**	**-**	**96,5%**

O óleo de farelo de arroz apresentou altos valores para as propriedades. Massa específica do biodiesel poderá variar com a composição de ácidos graxos e sua pureza (TAT; GERPEN, 2000), a mesma variou entre 900-880 Kg/m^3, com a exceção da síntese com 1% wt. de catalisador. Em muitos estudos, foi observado que a densidade do biodiesel não mudou muito, porque a densidade do metanol e do óleo estão próximos à densidade do biodiesel produzido (BOEHMAN, 2005; GERPEN, 2005). Neste estudo, as densidades de biodiesel são produzidos entre esses valores. Viscosidade cinemática dos biodieseis foi reduzida em relação ao óleo puro de farelo de arroz, com a exceção das sínteses com 1%, os mesmos variam no intervalo de 4,0-7,0 mm^2/s. Também foi observada a redução para a massa específica.

A viscosidade e a densidade são parâmetros importantes na qualidade do biodiesel e podem ser diretamente relacionadas com a pureza do produto obtido. Fatores como reação incompleta, a presença de mono, di e triglicerídeos ou a presença de glicerina, devido à purificação ineficiente, promovem mudanças na viscosidade e na massa específica. Desta forma, podemos associar uma destas propriedades físicas com o grau de pureza do biodiesel

preparado. Sendo um método analítico eficiente, rápido e de baixo custo para a determinação da qualidade e pureza do biodiesel.

A massa específica e a viscosidade cinemática foram reduzidas com o aumento da quantidade de catalisador KI/Al_2O_3, indicando um aumento na conversão dos triglicerídeos. Esses resultados eram esperados, sabendo que essas propriedades do biodiesel são menores que para o óleo. Os valores de rendimento estão em concordância com os das propriedades, em que adição de catalisador aumenta a formação de ésteres metílicos. Biodiesel sintetizado de 3 a 5% wt. do catalisador KI/Al_2O_3(A) e os realizados com 4 e 5% wt. do catalisador KI/Al_2O_3(C) estão em conformidade com as especificações estabelecidas pela resolução ANP Nº7/2008 (ver anexos) a respeito dessas propriedades para B100.

Comparando os valores de massa específica e viscosidade dos materiais obtidos com os dois catalisadores se observa que os biodieseis sintetizados com a alumina amorfa apresentam, em todas as proporções de catalisadores usados, valores mais baixos. Desta forma este catalisador, além de ser o mais eficiente também produz biodieseis de melhor qualidade.

6 CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos pode-se concluir que:

1 - Em relação à síntese dos catalisadores nos suportes de alumina (A e C):

a. A impregnação produziu óxido (K_2O), sais aluminatos intermediários (K_3AlI_6), e sais remanescentes (KI), que alteraram as estruturas organizacionais do suportes de alumina, resultando em dois catalisadores semelhantes estruturalmente, mas com diferentes características texturais, propriedades físico-químicas e atividade catalítica;

b. O volume de poros e o diâmetro médio de poros foram reduzidos, o que se deve a formação de uma camada fina de óxidos no suporte, obstruindo parte dos poros da nova estrutura formada;

c. Os catalisadores formados apresentaram alta basicidade, em virtude da presença sítios básicos (K_2O), que proporcionam alta conversão em ésteres metílicos;

d. O melhor catalisador é o amorfo, KI/Al_2O_3(A), por apresentar maior área superficial e maior número de sítios ativos.

2 - Em relação à transterificação do óleo de arroz com ambos os catalisadores:

a. O catalisador KI/Al_2O_3(A) obteve desempenho melhor que o catalisador KI/Al_2O_3(C), com rendimento de 95,2% e conversão de 96,2% quando utilizado 5% wt. de catalisador, mostrando resultados próximos a norma especifica para biodiesel;

b. O aumento na quantidade de catalisadores (1 a 5%) aumentou linearmente o rendimento em biodiesel, e como esperado, diminui os valores de massa específica e viscosidade cinemática, indicando um aumento na formação dos ésteres metílicos. Confirmando que essas análises podem ser utilizadas como indicadores comparativos e qualitativos do teor de ésteres formados;

c. A perda de massa do biodiesel determinada via TG pode ser relacionada ao teor de ésteres totais, apesar dessa análise não quantificá-los separadamente. Propõe-se essa técnica como uma análise quantitativa da conversão dos ácidos graxos a ésteres metílicos;

d. As análises físico-químicas dos biodieseis produzidos pela transesterificação do óleo de farelo de arroz com 5% KI/Al_2O_3(A) em massa, estão dentro das normas especificadas pela Resolução ANP Nº7/2008, indicando que o biodiesel derivado do óleo de arroz é um biocombustível de boa qualidade;

e. O catalisador KI/Al_2O_3(A) é mais eficiente e produz combustíveis de melhor qualidade.

REFERÊNCIAS

ABDULLAH, A. Z.; RAZALI, N.; LEE, K. T. Optimization of mesoporous K/SBA-15 catalyzed transesterification of palm oil using response surface methodology. **Fuel Processing Technology**, v. 90, p. 958–964, 2009. Disponível em: http://link.periodicos.capes.gov.br.ez18.periodicos.capes.gov.br/sfxlcl3?url_ver=Z39.88-2004&url_ctx_fmt=infofi/fmt:kev:mtx:ctx&ctx_enc=info:ofi/enc:UTF-8&ctx_ver=Z39.88-2004&rfr_id=info:sid/sfxit.com:azlist&sfx.ignore_date_threshold=1&rft.object_id=954925526831&svc.fulltext=yes. Acesso em: 12 nov. 2010.

ALAMU, O. J.; WAHEED, M. A.; JEKAYINFA, S.O. Effect of ethanol–palm kernel oil ratio on alkali-catalyzed biodiesel yields. **Fuel**, v. 87, p. 1529–1533, 2008. Disponível em: http://link.periodicos.capes.gov.br.ez18.periodicos.capes.gov.br/sfxlcl3?url_ver=Z39.88-2004&url_ctx_fmt=infofi/fmt:kev:mtx:ctx&ctx_enc=info:ofi/enc:UTF-8&ctx_ver=Z39.88-2004&rfr_id=info:sid/sfxit.com:azlist&sfx.ignore_date_threshold=1&rft.object_id=954925400547&svc.fulltext=yes. Acesso em: 29 nov. 2010.

ALBUQUERQUE, M. C. G. **Síntese, caracterização e aplicação de catalisadores heterogêneos para a produção de biodiesel**. 2008. 147 f. Tese (Doutorado em Química) – Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2008.

ALBUQUERQUE, M. C. G.; URBISTONDO, I. J.; GONZÁLEZ, J. S.; ROBLES, J. M. M.; TOST, R. M.; CASTELLÓN, E. R.; LÓPEZ, A. J.; AZEVEDO, D. C. S.; CAVALCANTE JR., C. L.; TORRES, P. M. CaO supported on mesoporous silicas as basic catalysts for transesterification reactions. **Applied Catalysis A:** General, v. 334, p. 35–43, 2008. Disponível em: http://link.periodicos.capes.gov.br.ez18.periodicos.capes.gov.br/sfxlcl3?url_ver=Z39.88-2004&url_ctx_fmt=infofi/fmt:kev:mtx:ctx&ctx_enc=info:ofi/enc:UTF-8&ctx_ver=Z39.88-2004&rfr_id=info:sid/sfxit.com:azlist&sfx.ignore_date_threshold=1&rft.object_id=954925567761&svc.fulltext=yes. Acesso em: 25 nov. 2010.

ALONSO, D. M.; MARISCAL, R.; MORENO-TOST, R.; POVES, M. D. Z.; GRANADOS, M. L. Potassium leaching during triglyceride transesterification using K/γ-Al_2O_3 catalysts. **Catalysis Communications**, v. 8, p. 2080–2086, 2007. Disponível em: http://link.periodicos.capes.gov.br.ez18.periodicos.capes.gov.br/sfxlcl3?url_ver=Z39.88-2004&url_ctx_fmt=infofi/fmt:kev:mtx:ctx&ctx_enc=info:ofi/enc:UTF-8&ctx_ver=Z39.88-2004&rfr_id=info:sid/sfxit.com:azlist&sfx.ignore_date_threshold=1&rft.object_id=110989848614006&svc.fulltext=yes. Acesso em: 18 out. 2010.

ALPTEKIN, E.; CANAKCI, M. Determination of the density and the viscosities of biodiesel–diesel fuel blends. **Renewable Energy**, v. 33, p. 2623– 2630, 2008. Disponível em: http://link.periodicos.capes.gov.br.ez18.periodicos.capes.gov.br/sfxlcl3?url_ver=Z39.88-

2004&url_ctx_fmt=infofi/fmt:kev:mtx:ctx&ctx_enc=info:ofi/enc:UTF-8&ctx_ver=Z39.88-2004&rfr_id=info:sid/sfxit.com:azlist&sfx.ignore_date_threshold=1&rft.object_id=954925579088&svc.fulltext=yes. Acesso em: 14 nov. 2010.

ANTUNES, W. M.; VELOSO, C. O.; HENRIQUES, C. A. Transesterification of soybean oil with methanol catalyzed by basic solids. **Catalysis Today**, v. 133–135, p. 548–554, 2008. Disponível em: http://link.periodicos.capes.gov.br.ez18.periodicos.capes.gov.br/sfxlcl3?url_ver=Z39.88-2004&url_ctx_fmt=infofi/fmt:kev:mtx:ctx&ctx_enc=info:ofi/enc:UTF-8&ctx_ver=Z39.88-2004&rfr_id=info:sid/sfxit.com:azlist&sfx.ignore_date_threshold=1&rft.object_id=954925564669&svc.fulltext=yes. Acesso em: 17 nov. 2010.

ARANDA, D. A. G.; SANTOS, R. T. P.; TAPANES, N. C. O.; RAMOS, A. L. D.; ANTUNES, O. A. C. Acid-Catalyzed Homogeneous Esterification Reaction for Biodiesel Production from Palm Fatty Acids. **Catalysis Letters**, v. 122, p. 20–25, 2008. Disponível em: http://link.periodicos.capes.gov.br.ez18.periodicos.capes.gov.br/sfxlcl3?url_ver=Z39.88-2004&url_ctx_fmt=infofi/fmt:kev:mtx:ctx&ctx_enc=info:ofi/enc:UTF-8&ctx_ver=Z39.88-2004&rfr_id=info:sid/sfxit.com:azlist&sfx.ignore_date_threshold=1&rft.object_id=954925584249&svc.fulltext=yes. Acesso em: 27 out. 2010.

ARAUJO, A. M. M.; EVANGELISTA, J. P. C.; GOMES, A. F.; SOUZA, L.; MATIAS, L. G. O. Caracterização físico-química do biodiesel sintetizado com óleo de pinhão manso usando iodo sublimado como catalisador. ln: CONGRESSO DA REDE BRASILEIRA DE TECNOLOGIA DE BIODIESEL, 3.,2009, Brasília. **Anais ...** Brasília: MCT/MBC, 2009.

ARAÚJO, A. S.; JÚNIOR, V. J. F.; ARAÚJO, S. A**.** Propriedades físico-químicas e catalíticas de silicoaluminofosfato modificado por hidróxido de sódio. **Anais da Associação Brasileira de Química**, **ABQ**, v. 47, p. 96-102, 1998.

ARZAMENDI, G.; CAMPO, I.; ARGUIÑARENA, E.;. SÁNCHEZ, M.; MONTES, M.; GANDÍA, L. M. Synthesis of biodiesel with heterogeneous NaOH/alumina catalysts: Comparison with homogeneous NaOH. **Chemical Engineering Journal**, v. 134, p. 123–130, 2007. Disponível em: http://link.periodicos.capes.gov.br.ez18.periodicos.capes.gov.br/sfxlcl3?url_ver=Z39.88-2004&url_ctx_fmt=infofi/fmt:kev:mtx:ctx&ctx_enc=info:ofi/enc:UTF-8&ctx_ver=Z39.88-2004&rfr_id=info:sid/sfxit.com:azlist&sfx.ignore_date_threshold=1&rft.object_id=954925622211&svc.fulltext=yes. Acesso em: 23 ago. 2010.

ASAKUMA, Y.; MAEDA, K.; KURAMOCHI, H.; FUKUI, K. Theoretical study of the transesterification of triglycerides to biodiesel fuel. **Fuel**, v. 88, p. 786–791, 2009. Disponível em: http://link.periodicos.capes.gov.br.ez18.periodicos.capes.gov.br/sfxlcl3?url_ver=Z39.88-2004&url_ctx_fmt=infofi/fmt:kev:mtx:ctx&ctx_enc=info:ofi/enc:UTF-8&ctx_ver=Z39.88-

2004&rfr_id=info:sid/sfxit.com:azlist&sfx.ignore_date_threshold=1&rft.object_id=954925400547&svc.fulltext=yes. Acesso em: 29 nov. 2010.

BAROUTIAN, S.; AROUA, M. K.; RAMAN, A. A. A.; SULAIMAN, N. M. N. Density of palm oil-based methyl ester. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 53, p. 877–880, 2008. Disponível em: http://pubs.acs.org/toc/jceaax/current. Acesso em: 24 set. 2010.

BERCHMANS, H. J.; MORISHITA, K.; TAKARADA, T. Kinetic study of hydroxide-catalyzed methanolysis of Jatropha curcas–waste food oil mixture for biodiesel production. **Fuel**, v. 89, doi:10.1016/j.fuel.2010.01.017, 2010. Disponível em: http://link.periodicos.capes.gov.br.ez18.periodicos.capes.gov.br/sfxlcl3?url_ver=Z39.88-2004&url_ctx_fmt=infofi/fmt:kev:mtx:ctx&ctx_enc=info:ofi/enc:UTF-8&ctx_ver=Z39.88-2004&rfr_id=info:sid/sfxit.com:azlist&sfx.ignore_date_threshold=1&rft.object_id=954925400547&svc.fulltext=yes. Acesso em: 29 nov. 2010.

BENJAPORNKULAPHONG, S.; NGAMCHARUSSRIVICHAI, C.; BUNYAKIAT, K. Al_2O_3-supported alkali and alkali earth metal oxides for transesterification of palm kernel oil and coconut oil. **Chemical Engineering Journal**, v. 145, p. 468–474, 2009. Disponível em: http://link.periodicos.capes.gov.br.ez18.periodicos.capes.gov.br/sfxlcl3?url_ver=Z39.88-2004&url_ctx_fmt=infofi/fmt:kev:mtx:ctx&ctx_enc=info:ofi/enc:UTF-8&ctx_ver=Z39.88-2004&rfr_id=info:sid/sfxit.com:azlist&sfx.ignore_date_threshold=1&rft.object_id=954925622211&svc.fulltext=yes. Acesso em: 23 ago. 2010.

BIANCHI, C. L.; BOFFITO, D. C.; PIROLA, C. Low temperature de-acidification process of animal fat as a pre-step to biodiesel production**. Catalysis Letters**, v. 134, p. 179-183, 2010. Disponível em: http://link.periodicos.capes.gov.br.ez18.periodicos.capes.gov.br/sfxlcl3?url_ver=Z39.88-2004&url_ctx_fmt=infofi/fmt:kev:mtx:ctx&ctx_enc=info:ofi/enc:UTF-8&ctx_ver=Z39.88-2004&rfr_id=info:sid/sfxit.com:azlist&sfx.ignore_date_threshold=1&rft.object_id=954925584249&svc.fulltext=yes. Acesso em: 27 out. 2010.

BOEHMAN, L. A. Biodiesel production and processing. **Fuel Processing Technology**, v. 86, p. 1057–8, 2005. Disponível em: http://link.periodicos.capes.gov.br.ez18.periodicos.capes.gov.br/sfxlcl3?url_ver=Z39.88-2004&url_ctx_fmt=infofi/fmt:kev:mtx:ctx&ctx_enc=info:ofi/enc:UTF-8&ctx_ver=Z39.88-2004&rfr_id=info:sid/sfxit.com:azlist&sfx.ignore_date_threshold=1&rft.object_id=954925526831&svc.fulltext=yes. Acesso em: 12 nov. 2010.

BOURNAY, L.; CASANAVE, D.; DELFORT, B.; HILLION, G.; CHODORGE, J. A. New heterogeneous process for biodiesel production: A way to improve the quality and the value of the crude glycerin produced by biodiesel plants. **Catalysis Today**, v. 106, p. 190–192, 2005. Disponível em: http://link.periodicos.capes.gov.br.ez18.periodicos.capes.gov.br/sfxlcl3?url_ver=Z39.88-

2004&url_ctx_fmt=infofi/fmt:kev:mtx:ctx&ctx_enc=info:ofi/enc:UTF-8&ctx_ver=Z39.88-2004&rfr_id=info:sid/sfxit.com:azlist&sfx.ignore_date_threshold=1&rft.object_id=954925564669&svc.fulltext=yes. Acesso em: 17 nov. 2010.

BOZ, N.; DEGIRMENBASI, N.; KALYON, D. M. Conversion of biomass to fuel: Transesterification of vegetable oil to biodiesel using KF loaded nano-γ-Al_2O_3 as catalyst. **Applied Catalysis B**: Environmental, v. 89, p. 590-596, 2009. Disponível em: http://link.periodicos.capes.gov.br.ez18.periodicos.capes.gov.br/sfxlcl3?url_ver=Z39.88-2004&url_ctx_fmt=infofi/fmt:kev:mtx:ctx&ctx_enc=info:ofi/enc:UTF-8&ctx_ver=Z39.88-2004&rfr_id=info:sid/sfxit.com:azlist&sfx.ignore_date_threshold=1&rft.object_id=954925567755&svc.fulltext=yes. Acesso em: 20 set. 2010.

BOZ, N.; KARA, M. Solid base catalyzed transesterification of canola oil. **Chemical Engineering Communications**, v. 196, p. 80–92, 2009. Disponível em: http://link.periodicos.capes.gov.br.ez18.periodicos.capes.gov.br/sfxlcl3?url_ver=Z39.88-2004&url_ctx_fmt=infofi/fmt:kev:mtx:ctx&ctx_enc=info:ofi/enc:UTF-8&ctx_ver=Z39.88-2004&rfr_id=info:sid/sfxit.com:azlist&sfx.ignore_date_threshold=1&rft.object_id=954925466269&svc.fulltext=yes. Acesso em: 11 out. 2010.

CANTRELL, D. G.; GILLIE, L. J.; LEE. A. F.; WILSON, K. Struture-reactivity correlations in Mg/Al hydrotalcite catalysts for biodiesel synthesis. **Applied catalysis A**: General, v. 287, p. 183-190, 2005. Disponível em: http://link.periodicos.capes.gov.br.ez18.periodicos.capes.gov.br/sfxlcl3?url_ver=Z39.88-2004&url_ctx_fmt=infofi/fmt:kev:mtx:ctx&ctx_enc=info:ofi/enc:UTF-8&ctx_ver=Z39.88-2004&rfr_id=info:sid/sfxit.com:azlist&sfx.ignore_date_threshold=1&rft.object_id=954925567761&svc.fulltext=yes. Acesso em: 25 nov. 2010.

CARMO JR., A. C.; SOUZA, L. K. C.; COSTA, C. E. F.; LONGO, E.; ZAMIAN, J. R.; ROCHA FILHO, G. N. Production of biodiesel by esterification of palmitic acid over mesoporous aluminosilicate Al-MCM-41. **Fuel**, v. 88, p. 461–468, 2009. Disponível em: http://link.periodicos.capes.gov.br.ez18.periodicos.capes.gov.br/sfxlcl3?url_ver=Z39.88-2004&url_ctx_fmt=infofi/fmt:kev:mtx:ctx&ctx_enc=info:ofi/enc:UTF-8&ctx_ver=Z39.88-2004&rfr_id=info:sid/sfxit.com:azlist&sfx.ignore_date_threshold=1&rft.object_id=954925400547&svc.fulltext=yes. Acesso em: 29 nov. 2010.

CHEN, H.; PENG, B.; WANG, D.; WANG, J. Biodiesel production by the transesterification of cottonseed oil by solid acid catalysts. **Frontiers of Chemical Engineering in China**, v. 1, p. 11–15, 2007. Disponível em: http://www.springerlink.com/content/120534/. Acesso em: 29 nov. 2010.

CHOI, Y.; JEONG, H. S.; LEE, J. Antioxidant activity of methanolic extracts from some grains consumed in Korea. **Food Chemistry**, v. 103, p. 130-138, 2007. Disponível em: http://link.periodicos.capes.gov.br.ez18.periodicos.capes.gov.br/sfxlcl3?url_ver=Z39.88-

2004&url_ctx_fmt=infofi/fmt:kev:mtx:ctx&ctx_enc=info:ofi/enc:UTF-8&ctx_ver=Z39.88-2004&rfr_id=info:sid/sfxit.com:azlist&sfx.ignore_date_threshold=1&rft.object_id=954925516535&svc.fulltext=yes. Acesso em: 29 nov. 2010.

CHOTIMARKORN,C.; SILALAI, N. Addition of rice bran oil to soybean oil during frying increases the oxidative stability of the fried dough from rice flour during storage. **Food Research International**, v. 41, p. 308–317, 2008. Disponível em: http://link.periodicos.capes.gov.br.ez18.periodicos.capes.gov.br/sfxlcl3?url_ver=Z39.88-2004&url_ctx_fmt=infofi/fmt:kev:mtx:ctx&ctx_enc=info:ofi/enc:UTF-8&ctx_ver=Z39.88-2004&rfr_id=info:sid/sfxit.com:azlist&sfx.ignore_date_threshold=1&rft.object_id=954925581146&svc.fulltext=yes. Acesso em: 12 nov. 2010.

CHUAYPLOD, P.; TRAKARNPRUK, W. Transesterification of Rice Bran Oil with Methanol Catalyzed by Mg(Al)La Hydrotalcites and Metal/MgAl Oxides. **Industrial and Engineering Chemistry Research,** v. 48, p. 4177–4183, 2009. Disponível em: http://link.periodicos.capes.gov.br.ez18.periodicos.capes.gov.br/sfxlcl3?url_ver=Z39.88-2004&url_ctx_fmt=infofi/fmt:kev:mtx:ctx&ctx_enc=info:ofi/enc:UTF-8&ctx_ver=Z39.88-2004&rfr_id=info:sid/sfxit.com:azlist&sfx.ignore_date_threshold=1&rft.object_id=954925554411&svc.fulltext=yes. Acesso em: 29 nov. 2010.

CÍCERO, A. F. G.; GADDI, A. Rice bran oil and γ-Oryzanol in the treatment of hiperlipoproteinaemias and other conditions. **Phytotherapy Research**, v. 15, p. 277-289, 2001. Disponível em: http://link.periodicos.capes.gov.br.ez18.periodicos.capes.gov.br/sfxlcl3?url_ver=Z39.88-2004&url_ctx_fmt=infofi/fmt:kev:mtx:ctx&ctx_enc=info:ofi/enc:UTF-8&ctx_ver=Z39.88-2004&rfr_id=info:sid/sfxit.com:azlist&sfx.ignore_date_threshold=1&rft.object_id=954925574960&svc.fulltext=yes. Acesso em: 29 nov. 2010.

CONCEIÇÃO, M. M.; FERNANDES JR., V. J.; ARAÚJO, A. S.; FARIAS, M. F.; SANTOS, I. M. G.; SOUZA, A. G. Thermal and Oxidative Degradation of Castor Oil Biodiesel. **Energy and Fuels**, v. 21, p. 1522-1527, 2007. Disponível em: http://link.periodicos.capes.gov.br.ez18.periodicos.capes.gov.br/sfxlcl3?url_ver=Z39.88-2004&url_ctx_fmt=infofi/fmt:kev:mtx:ctx&ctx_enc=info:ofi/enc:UTF-8&ctx_ver=Z39.88-2004&rfr_id=info:sid/sfxit.com:azlist&sfx.ignore_date_threshold=1&rft.object_id=954925553390&svc.fulltext=yes. Acesso em: 29 set. 2010.

DOSSIN, T. F.; REYNIERS, M. R.; MARIN, G. B. Kinetics of heterogeneously MgO-catalyzed transesterification. **Applied Catalysis B**: Environmental, v. 61, p. 35–45, 2006. Disponível em: http://link.periodicos.capes.gov.br.ez18.periodicos.capes.gov.br/sfxlcl3?url_ver=Z39.88-2004&url_ctx_fmt=infofi/fmt:kev:mtx:ctx&ctx_enc=info:ofi/enc:UTF-8&ctx_ver=Z39.88-2004&rfr_id=info:sid/sfxit.com:azlist&sfx.ignore_date_threshold=1&rft.object_id=954925567755&svc.fulltext=yes. Acesso em: 20 set. 2010.

EBIURA, T.; ECHIZEN, T.; ISHIKAWA, A.; MURAI, K.; 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, v. 283, p. 111–116, 2005. Disponível em: http://link.periodicos.capes.gov.br.ez18.periodicos.capes.gov.br/sfxlcl3?url_ver=Z39.88-2004&url_ctx_fmt=infofi/fmt:kev:mtx:ctx&ctx_enc=info:ofi/enc:UTF-8&ctx_ver=Z39.88-2004&rfr_id=info:sid/sfxit.com:azlist&sfx.ignore_date_threshold=1&rft.object_id=954925567761&svc.fulltext=yes. Acesso em: 25 nov. 2010.

EEVERA, T.; RAJENDRAN, K.; SARADHA, S. Biodiesel production process optimization and characterization to assess the suitability of the product for varied environmental conditions. **Renewable Energy**, v. 34, p. 762–765, 2009. Disponível em: http://link.periodicos.capes.gov.br.ez18.periodicos.capes.gov.br/sfxlcl3?url_ver=Z39.88-2004&url_ctx_fmt=infofi/fmt:kev:mtx:ctx&ctx_enc=info:ofi/enc:UTF-8&ctx_ver=Z39.88-2004&rfr_id=info:sid/sfxit.com:azlist&sfx.ignore_date_threshold=1&rft.object_id=954925579088&svc.fulltext=yes. Acesso em: 14 nov. 2010.

EINLOFT, S.; MAGALHÃES, T. O.; DONATO, A.; DULLIUS, J.; LIGABUE, R. Biodiesel from Rice Bran Oil: Transesterification by Tin Compounds. **Energy and Fuels**, v. 22, p. 671–674, 2008. Disponível em: http://link.periodicos.capes.gov.br.ez18.periodicos.capes.gov.br/sfxlcl3?url_ver=Z39.88-2004&url_ctx_fmt=infofi/fmt:kev:mtx:ctx&ctx_enc=info:ofi/enc:UTF-8&ctx_ver=Z39.88-2004&rfr_id=info:sid/sfxit.com:azlist&sfx.ignore_date_threshold=1&rft.object_id=954925553390&svc.fulltext=yes. Acesso em: 29 set. 2010.

ENWEREMADU, C. C.; MBARAWA, M.M. Technical aspects of production and analysis of biodiesel from used cooking oil—A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 13, p. 2205–2224, 2009. Disponível em: http://link.periodicos.capes.gov.br.ez18.periodicos.capes.gov.br/sfxlcl3?url_ver=Z39.88-2004&url_ctx_fmt=infofi/fmt:kev:mtx:ctx&ctx_enc=info:ofi/enc:UTF-8&ctx_ver=Z39.88-2004&rfr_id=info:sid/sfxit.com:azlist&sfx.ignore_date_threshold=1&rft.object_id=954926248597&svc.fulltext=yes. Acesso em: 11 out. 2010.

EVANGELISTA, J. P. C., SOUZA, L., ARAUJO, A. M. M., GOMES, A. F., MATIAS, L. G. O. Avaliação das propriedades físico-químicas do óleo e do biodiesel de pinhão manso (*jatropha curcas* L.). ln: CONGRESSO NORTE-NORDESTE DE QUÍMICA, 3., 2009, São Luis. **Anais ...** São Luis: ANNQ, 2009a.

EVANGELISTA, J. P. C., ARAUJO, A. S., SOUZA, L. Avaliação do método de extração e armazenamento das sementes na qualidade do óleo de pinhão manso. ln: CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA EM PINHÃO MANSO, 1., 2009. Brasília. **Anais...**. Brasília: F&B Comunicação e eventos, 2009b.

EVANGELISTA, J. P. C., ARAUJO, A. S., ARAUJO, A. M. M., MATIAS, L. G. O., SOUZA, L. Influência do tempo de armazenamento e do método de extração na qualidade do óleo de pinhão manso. ln: CONGRESSO DA REDE BRASILEIRA DE TECNOLOGIA DE BIODIESEL, 3.,2009, Brasília. **Anais ...** Brasília: MCT/MBC, 2009c.

EVANGELISTA, J. P. C., SOUZA, L., BARROS NETO, E. L., ARAUJO, A. M. M., GOMES, A. F., MATIAS, L. G. O. **Estudo comparativo de cinzas sulfatadas dos biodieseis de mamona e pinhão manso**. Mossoró, 2008a. Trabalho apresentado no I Simpósio Brasileiro sobre Meio Ambiente e Desenvolvimento Sustentável do Semi-Árido, realizado na Universidade do Estado do Rio Grande do Norte, no período de 23 a 25 de novembro de 2008.

EVANGELISTA, J. P. C., SOUZA, L., ARAUJO, A. M. M., MATIAS, L. G. O. Estudo dos métodos de extração nas propriedades fluidodinâmicas do biodiesel derivados desses óleos. ln: CONGRESSO BRASILEIRO DE QUÍMICA – CBQ, 48., 2008b, Rio de Janeiro. **Anais...**. Rio de Janeiro: ABQ, 2008.

EVANGELISTA, J. P. C., SOUZA, L., ARAUJO, A. M. M., SOUSA JUNIOR, F. S, MATIAS, L. G. O. **Altitude versus Qualidade: Zoneamento como fator fundamental para utilização do óleo de mamona para produção de biodiesel**. Ipanguaçu, 2008c. Trabalho apresentado no I Semana de Agroecologia e Meio Ambiente do Vale do Açu, realizado no Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Norte, no período de 13 a 17 de junho de 2008.

EVANGELISTA, J. P. C., SOUZA, L., ARAUJO, A. M. M., MATIAS, L. G. O. Efeito do processo de extração e altitude de cultura no teor de cinzas sulfatadas de óleos de mamona (*ricinus communis* L.). ln: CONGRESSO BRASILEIRO DE QUÍMICA – CBQ, 48., 2008d, Rio de Janeiro. **Anais ...**. Rio de Janeiro: ABQ, 2008.

EVANGELISTA, J. P. C., SOUSA JUNIOR, F. S., SANTOS, A. G. D., SOUZA, L. Zoneamento de mamona: Análise do ponto de fulgor e combustão em função da altitude. ln: CONGRESSO BRASILEIRO DE QUÍMICA – CBQ, 47., 2007, Natal. **Anais ...**. Natal: ABQ, 2007.

EVANGELISTA, J. P. C.; OLIVEIRA, A. N.; SANTOS, A. G. D.; SOUZA, L.; BARROS NETO, E. L. Teor de água e sedimentos de óleos de mamona e comestíveis e de biodiesel provenientes ou comercializados do RN. ln: CONGRESSO BRASILEIRO DE QUÍMICA – CBQ, 46., 2006, Natal. **Anais...**. Natal: ABQ, 2006.

FAO, FAOSTAT. Top production – Rice, paddy – 2008. Disponível em: http://faostat.fao.org/site/339/default.aspx. Acesso em: 5 fev. 2009.

FAO. World rice market at a glande. Disponível em: http://www.fao.org/docrep/011/ai474e/ai474e05.htm#34. Acesso em: 24 ago. 2010.

GEORGOGIANNI, K. G.; KATSOULIDIS, A. P.; POMONIS, P. J.; KONTOMINAS, M. G. Transesterification of soybean frying oil to biodiesel using heterogeneous catalysts. **Fuel Processing Technology**, v. 90, p. 671–676, 2009. Disponível em: http://link.periodicos.capes.gov.br.ez18.periodicos.capes.gov.br/sfxlcl3?url_ver=Z39.88-2004&url_ctx_fmt=infofi/fmt:kev:mtx:ctx&ctx_enc=info:ofi/enc:UTF-8&ctx_ver=Z39.88-2004&rfr_id=info:sid/sfxit.com:azlist&sfx.ignore_date_threshold=1&rft.object_id=954925526831&svc.fulltext=yes. Acesso em: 12 nov. 2010.

GEORGOGIANNI, K. G.; KONTOMINAS, M. G.; TEGOU, E.; AVLONITIS, D.; GERGIS, V. Biodiesel Production: Reaction and Process Parameters of Alkali-Catalyzed Transesterification of Waste Frying Oils. **Energy and Fuels**, v. 21, p. 3023-3027, 2007. Disponível em: http://link.periodicos.capes.gov.br.ez18.periodicos.capes.gov.br/sfxlcl3?url_ver=Z39.88-2004&url_ctx_fmt=infofi/fmt:kev:mtx:ctx&ctx_enc=info:ofi/enc:UTF-8&ctx_ver=Z39.88-2004&rfr_id=info:sid/sfxit.com:azlist&sfx.ignore_date_threshold=1&rft.object_id=954925553390&svc.fulltext=yes. Acesso em: 29 set. 2010.

GEORGOGIANNI, K. G.; KONTOMINAS, M. G.; POMONIS, P. J.; AVLONITIS, D.; GERGIS, V. Alkaline Conventional and in Situ Transesterification of Cottonseed Oil for the Production of Biodiesel. **Energy and Fuels**, v. 22, p. 2110–2115, 2008. Disponível em: http://link.periodicos.capes.gov.br.ez18.periodicos.capes.gov.br/sfxlcl3?url_ver=Z39.88-2004&url_ctx_fmt=infofi/fmt:kev:mtx:ctx&ctx_enc=info:ofi/enc:UTF-8&ctx_ver=Z39.88-2004&rfr_id=info:sid/sfxit.com:azlist&sfx.ignore_date_threshold=1&rft.object_id=954925553390&svc.fulltext=yes. Acesso em: 29 set. 2010.

GEORGOGIANNI, K. G.; KATSOULIDIS, A. K.; POMONIS, P. J.; MANOS, G.; KONTOMINAS, M. G. Transesterification of rapeseed oil for the production of biodiesel using homogeneous and heterogeneous catalysis. **Fuel Processing Technology**, v. 90, p. 1016–1022, 2009. Disponível em: http://link.periodicos.capes.gov.br.ez18.periodicos.capes.gov.br/sfxlcl3?url_ver=Z39.88-2004&url_ctx_fmt=infofi/fmt:kev:mtx:ctx&ctx_enc=info:ofi/enc:UTF-8&ctx_ver=Z39.88-2004&rfr_id=info:sid/sfxit.com:azlist&sfx.ignore_date_threshold=1&rft.object_id=954925526831&svc.fulltext=yes. Acesso em: 12 nov. 2010.

GERPEN, J. V. Biodiesel processing and production. **Fuel Processing Technology**, v. 86, p. 1097–107, 2005. Disponível em: http://link.periodicos.capes.gov.br.ez18.periodicos.capes.gov.br/sfxlcl3?url_ver=Z39.88-2004&url_ctx_fmt=infofi/fmt:kev:mtx:ctx&ctx_enc=info:ofi/enc:UTF-8&ctx_ver=Z39.88-2004&rfr_id=info:sid/sfxit.com:azlist&sfx.ignore_date_threshold=1&rft.object_id=954925526831&svc.fulltext=yes. Acesso em: 12 nov. 2010.

GOES, T.; Biodiesel e sustentabilidade. Embrapa. Disponível em: http://www.embrapa.br/imprensa/artigos/2010/Trabalho_biodiesel_11_de_janeiro_de_2010-versao_final.pdf. Acesso em: 16 nov. 2010.

GOFF, M. J.; BAUER, N. S.; LOPES, S.; SUTTERLIN, W. R.; SUPPES, G. J. Acid-Catalyzed Alcoholysis of Soybean Oil. **Journal American of the Oil Chemists Society**, v. 81, p. 415-420, 2004. Disponível em: http://www.springer.com/chemistry/journal/11746. Acesso em: 10 dez. 2010.

GOFFMAN, F. D.; PINSON, S.; BERGMAN, C. Genetic diversity for lipid content and fatty acid profile in rice bran. **Journal American of the Oil Chemists Society**, v. 80, p. 485–90, 2003. Disponível em: http://www.springer.com/chemistry/journal/11746. Acesso em: 10 dez. 2010.

GOMES, A. F.; EVANGELISTA, J. P. C.; BARRETO JUNIOR, J. M.; ARAUJO, A. M. M.; MATIAS, L. G. O.; SOUZA, L. **Correlação das propriedades fluidodinâmicas e qualidade do biodiesel sintetizado com óleo de pinhão manso extraído à quente**. Mossoró, 2008a. Trabalho apresentado no I Simpósio Brasileiro sobre Meio Ambiente e Desenvolvimento Sustentável do Semi-Árido, realizado na Universidade do Estado do Rio Grande do Norte, no período de 23 a 25 de novembro de 2008.

HAN, H.; GUAN, Y. Synthesis of Biodiesel from Rapeseed Oil Using K_2O/γ-Al_2O_3 as nano-solid-base catalyst. **Wuhan University Journal of Natural Sciences**, v.14, p. 075-079, 2009. Disponível em: http://www.springerlink.com/content/120481/. Acesso em 19 nov. 2010.

HELWANI, Z.; OTHMAN, M. R.; AZIZ, N.; KIM, J.; FERNANDO, W. J. N. Solid heterogeneous catalysts for transesterification of triglycerides with methanol: A review. **Applied Catalysis A**: General, v. 363, p. 1–10, 2009. Disponível em: http://link.periodicos.capes.gov.br.ez18.periodicos.capes.gov.br/sfxlcl3?url_ver=Z39.88-2004&url_ctx_fmt=infofi/fmt:kev:mtx:ctx&ctx_enc=info:ofi/enc:UTF-8&ctx_ver=Z39.88-2004&rfr_id=info:sid/sfxit.com:azlist&sfx.ignore_date_threshold=1&rft.object_id=954925567761&svc.fulltext=yes. Acesso em: 25 nov. 2010.

HENGWEN, H.; WEILIANG, C.; JINGCHANG, Z. Preparation of biodiesel from soybean oil using supercritical methanol and CO_2 as co-solvent. **Process Biochemistry**, v. 40, p. 3148–3151, 2005. Disponível em: http://www.elsevier.com/wps/find/journaldescription.cws_home/422857/description#description. Acesso em: 20 nov. 2010.

JENA, P. C.; RAHEMAN, H.; KUMAR, G. V. P.; MACHAVARAM, R. Biodiesel production from mixture of mahua and simarouba oils with high free fatty acids. **Biomass and Bioenergy**, v. 34, p. 1108-1116, 2010. Disponível em: http://link.periodicos.capes.gov.br.ez18.periodicos.capes.gov.br/sfxlcl3?url_ver=Z39.88-2004&url_ctx_fmt=infofi/fmt:kev:mtx:ctx&ctx_enc=info:ofi/enc:UTF-8&ctx_ver=Z39.88-2004&rfr_id=info:sid/sfxit.com:azlist&sfx.ignore_date_threshold=1&rft.object_id=954925579116&svc.fulltext=yes. Acesso em: 15 nov. 2010.

JITPUTTI, J. Transesterification of crude palm kernel oil and crude coconut oil by different solid catalysts. **Journal Chemical Engineering**, v. 116, p. 61–66, 2006. Disponível em: http://www.elsevier.com/wps/find/journaldescription.cws_home/601273/description#description. Acesso em: 13 ago. 2010.

JU, Y. H.; VALI, S. R. Rice bran oil as pontetial resource for biodiesel: A review. **Journal of Scientific and Industrial Research**, v. 64, p. 866-882, 2005. Disponível em: http://link.periodicos.capes.gov.br.ez18.periodicos.capes.gov.br/sfxlcl3?url_ver=Z39.88-2004&url_ctx_fmt=infofi/fmt:kev:mtx:ctx&ctx_enc=info:ofi/enc:UTF-8&ctx_ver=Z39.88-2004&rfr_id=info:sid/sfxit.com:azlist&sfx.ignore_date_threshold=1&rft.object_id=954926947768&svc.fulltext=yes. Aceso em: 27 set. 2010.

KASIM, N. S.; TSAI, T. H.; GUNAWAN, S.; JU, Y. H. Biodiesel production from rice bran oil and supercritical methanol. **Bioresource Technology**, v. 100, p. 2399–2403, 2009. Disponível em: http://link.periodicos.capes.gov.br.ez18.periodicos.capes.gov.br/sfxlcl3?url_ver=Z39.88-2004&url_ctx_fmt=infofi/fmt:kev:mtx:ctx&ctx_enc=info:ofi/enc:UTF-8&ctx_ver=Z39.88-2004&rfr_id=info:sid/sfxit.com:azlist&sfx.ignore_date_threshold=1&rft.object_id=954925579100&svc.fulltext=yes. Acesso em: 19 nov. 2010.

KIM, H. J.; KANG, B. S.; KIM, M. J.; PARK, Y. M.; KIM, D. K.; LEE, J. S.; LEE, K. Y. Transesterification of vegetable oil to biodiesel using heterogeneous base catalyst. **Catalysis Today**, v. 315, p. 93–95, 2004. Disponível em: http://link.periodicos.capes.gov.br.ez18.periodicos.capes.gov.br/sfxlcl3?url_ver=Z39.88-2004&url_ctx_fmt=infofi/fmt:kev:mtx:ctx&ctx_enc=info:ofi/enc:UTF-8&ctx_ver=Z39.88-2004&rfr_id=info:sid/sfxit.com:azlist&sfx.ignore_date_threshold=1&rft.object_id=954925564669&svc.fulltext=yes. Acesso em: 17 nov. 2010.

KNOTHE, G.; KRAHL, J.; GERPEN, J. V. **The Biodiesel Handbook**. 1. ed. Ilinois: AOC press, 2005.

KOUZU, M.; KASUNO, T.; TAJIKA, M.; SUGIMOTO, Y.; YAMANAKA, S.; HIDAKA, J. Calcium oxide as a solid base catalyst for transesterification of soybean oil and its application to biodiesel production. **Fuel**, v. 87, p. 2798–2806, 2008. Disponível em: http://link.periodicos.capes.gov.br.ez18.periodicos.capes.gov.br/sfxlcl3?url_ver=Z39.88-

2004&url_ctx_fmt=infofi/fmt:kev:mtx:ctx&ctx_enc=info:ofi/enc:UTF-8&ctx_ver=Z39.88-2004&rfr_id=info:sid/sfxit.com:azlist&sfx.ignore_date_threshold=1&rft.object_id=954925400547&svc.fulltext=yes. Acesso em: 29 nov. 2010.

KRISHNA, A. G. G. Nutritional components of rice bran oil in relation to processing. **Lipid Technology**, v. 14, p. 80–84, 2002. Disponível em: http://link.periodicos.capes.gov.br.ez18.periodicos.capes.gov.br/sfxlcl3?url_ver=Z39.88-2004&url_ctx_fmt=infofi/fmt:kev:mtx:ctx&ctx_enc=info:ofi/enc:UTF-8&ctx_ver=Z39.88-2004&rfr_id=info:sid/sfxit.com:azlist&sfx.ignore_date_threshold=1&rft.object_id=110978984443621&svc.fulltext=yes. Acesso em: 13 set. 2010.

LAI, C. C.; ZULLAIKAH, S.; VALI, S. R.; JU, Y. H. Lipase-catalyzed production of biodiesel from rice bran oil. **Journal Chemistry Technology Biotechnology**, v. 80, p. 331–337, 2005. Disponível em: http://onlinelibrary.wiley.com/journal/10.1002/(ISSN)1097-4660. Acesso em: 27 dez. 2010.

LIM, S.; HOONG, S. S.; TEONG, L. K.; BHATIA, S. Supercritical fluid reactive extraction of *Jatropha curcas* L. seeds with methanol: A novel biodiesel production method. **Bioresource Technology**, v. 101, p. 7169–7172, 2010. Disponível em: http://link.periodicos.capes.gov.br.ez18.periodicos.capes.gov.br/sfxlcl3?url_ver=Z39.88-2004&url_ctx_fmt=infofi/fmt:kev:mtx:ctx&ctx_enc=info:ofi/enc:UTF-8&ctx_ver=Z39.88-2004&rfr_id=info:sid/sfxit.com:azlist&sfx.ignore_date_threshold=1&rft.object_id=954925579100&svc.fulltext=yes. Acesso em: 19 nov. 2010.

LIN, L.; YING, D.; CHAITEP, S.; VITTAYAPADUNG, S. Biodiesel production from crude rice bran oil and properties as fuel. **Applied Energy**, v. 86, p. 681–688, 2009. Disponível em: http://link.periodicos.capes.gov.br.ez18.periodicos.capes.gov.br/sfxlcl3?url_ver=Z39.88-2004&url_ctx_fmt=infofi/fmt:kev:mtx:ctx&ctx_enc=info:ofi/enc:UTF-8&ctx_ver=Z39.88-2004&rfr_id=info:sid/sfxit.com:azlist&sfx.ignore_date_threshold=1&rft.object_id=954925514490&svc.fulltext=yes. Acesso em: 23 nov. 2010.

LIU, X. HE, H.; WANG, Y.; ZHU, S. Transesterification of soybean oil to biodiesel using SrO as a solid base catalyst. **Catalysis Communications**, v. 8, p. 1107–1111, 2007. Disponível em: http://link.periodicos.capes.gov.br.ez18.periodicos.capes.gov.br/sfxlcl3?url_ver=Z39.88-2004&url_ctx_fmt=infofi/fmt:kev:mtx:ctx&ctx_enc=info:ofi/enc:UTF-8&ctx_ver=Z39.88-2004&rfr_id=info:sid/sfxit.com:azlist&sfx.ignore_date_threshold=1&rft.object_id=110989848614006&svc.fulltext=yes. Acesso em: 18 out. 2010.

LIU, X. HE, H.; WANG, Y.; ZHU, S. Transesterification of soybean oil to biodiesel using CaO as a solid base catalyst. **Fuel**, v. 87, p. 216-221, 2008. Disponível em: http://link.periodicos.capes.gov.br.ez18.periodicos.capes.gov.br/sfxlcl3?url_ver=Z39.88-2004&url_ctx_fmt=infofi/fmt:kev:mtx:ctx&ctx_enc=info:ofi/enc:UTF-8&ctx_ver=Z39.88-

2004&rfr_id=info:sid/sfxit.com:azlist&sfx.ignore_date_threshold=1&rft.object_id=954925400547&svc.fulltext=yes. Acesso em: 29 nov. 2010.

LIU, Y.; LOTERO, E.; GOODWIN Jr., J.G. Effect of water on sulfuric acid catalyzed esterification. **Journal of Molecular Catalysis A**: Chemical, v. 245, p. 132–140, 2006. Disponível em: http://link.periodicos.capes.gov.br.ez18.periodicos.capes.gov.br/sfxlcl3?url_ver=Z39.88-2004&url_ctx_fmt=infofi/fmt:kev:mtx:ctx&ctx_enc=info:ofi/enc:UTF-8&ctx_ver=Z39.88-2004&rfr_id=info:sid/sfxit.com:azlist&sfx.ignore_date_threshold=1&rft.object_id=954925621184&svc.fulltext=yes. Acesso em: 13 set. 2010.

LIU, Y.; WANG, L.; YAN, Y. Biodiesel synthesis combining pre-esterification with alkali catalyzed process from rapeseed oil deodorizer distillate. **Fuel Processing Technology**, v. 90, p. 857-862, 2009. Disponível em: http://link.periodicos.capes.gov.br.ez18.periodicos.capes.gov.br/sfxlcl3?url_ver=Z39.88-2004&url_ctx_fmt=infofi/fmt:kev:mtx:ctx&ctx_enc=info:ofi/enc:UTF-8&ctx_ver=Z39.88-2004&rfr_id=info:sid/sfxit.com:azlist&sfx.ignore_date_threshold=1&rft.object_id=954925526831&svc.fulltext=yes. Acesso em: 12 nov. 2010.

LÓPEZ, D. E.; GOODWIN JR, J. G.; BRUCE, D. A.; LOTERO, E. Transesterification of triacetin with methanol on solid acid and base catalysts. **Applied Catalysis A**: General, v. 295, p. 97–105, 2005. Disponível em: http://link.periodicos.capes.gov.br.ez18.periodicos.capes.gov.br/sfxlcl3?url_ver=Z39.88-2004&url_ctx_fmt=infofi/fmt:kev:mtx:ctx&ctx_enc=info:ofi/enc:UTF-8&ctx_ver=Z39.88-2004&rfr_id=info:sid/sfxit.com:azlist&sfx.ignore_date_threshold=1&rft.object_id=954925567761&svc.fulltext=yes. Acesso em: 25 nov. 2010.

LU, H.; LIU, Y.; ZHOU, H.; YANG, Y. CHEN, M.; LIANG, B. Production of biodiesel from *Jatropha curcas* L. oil. **Computers and Chemical Engineering**, v. 33, p. 1091–1096, 2009. Disponível em: http://link.periodicos.capes.gov.br.ez18.periodicos.capes.gov.br/sfxlcl3?url_ver=Z39.88-2004&url_ctx_fmt=infofi/fmt:kev:mtx:ctx&ctx_enc=info:ofi/enc:UTF-8&ctx_ver=Z39.88-2004&rfr_id=info:sid/sfxit.com:azlist&sfx.ignore_date_threshold=1&rft.object_id=954925466259&svc.fulltext=yes. Acesso em: 20 dez. 2010.

LUKIC´, L.; KRSTIC´, J.; JOVANOVIC´, D.; SKALA, D. Alumina/silica supported K_2CO_3 as a catalyst for biodiesel synthesis from sunflower oil. **Bioresource Technology**, v.100, p. 4690–4696, 2009. Disponível em: http://link.periodicos.capes.gov.br.ez18.periodicos.capes.gov.br/sfxlcl3?url_ver=Z39.88-2004&url_ctx_fmt=infofi/fmt:kev:mtx:ctx&ctx_enc=info:ofi/enc:UTF-8&ctx_ver=Z39.88-2004&rfr_id=info:sid/sfxit.com:azlist&sfx.ignore_date_threshold=1&rft.object_id=954925579100&svc.fulltext=yes. Acesso em: 19 nov. 2010.

LUZ JR, G. E. **Obtenção de diesel verde por craqueamento termocatalítico de óleo de buriti (*Mauritia flexuosa* L.) sobre materiais nanoestruturados do tipo LaSBA-15**. 114 f. 2010. Tese (Doutorado em Química) – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2010.

MA, F.; HANNA, M. A. Biodiesel production: a review. **Bioresource Technology**, v. 70, p.1-15, 1999. Disponível em: http://link.periodicos.capes.gov.br.ez18.periodicos.capes.gov.br/sfxlcl3?url_ver=Z39.88-2004&url_ctx_fmt=infofi/fmt:kev:mtx:ctx&ctx_enc=info:ofi/enc:UTF-8&ctx_ver=Z39.88-2004&rfr_id=info:sid/sfxit.com:azlist&sfx.ignore_date_threshold=1&rft.object_id=954925579100&svc.fulltext=yes. Acesso em: 19 nov. 2010.

MA, H.; LI, S.; WANG, B.; WANG, R.; TIAN, S. Transesterification of Rapeseed Oil for Synthesizing Biodiesel by K/KOH/γ-Al_2O_3 as Heterogeneous Base Catalyst. **Journal of the American Oil Chemists Society**, v. 85, p. 263–270, 2008. Disponível em: http://www.springer.com/chemistry/journal/11746. Acesso em: 10 dez. 2010.

MADRAS, G.; KOLLURU, C.; KUMAR, R. Synthesis of biodiesel in supercritical fluids. **Fuel**, v. 83, p. 2029–33, 2004. Disponível em: http://link.periodicos.capes.gov.br.ez18.periodicos.capes.gov.br/sfxlcl3?url_ver=Z39.88-2004&url_ctx_fmt=infofi/fmt:kev:mtx:ctx&ctx_enc=info:ofi/enc:UTF-8&ctx_ver=Z39.88-2004&rfr_id=info:sid/sfxit.com:azlist&sfx.ignore_date_threshold=1&rft.object_id=954925400547&svc.fulltext=yes. Acesso em: 29 nov. 2010.

MARCHETTI, J. M.; ERRAZU, A. F. Esterification of free fatty acids using sulfuric acid as catalyst in the presence of triglycerides. **Biomass and Bioenergy**, v. 32, p. 892 – 895, 2008. Disponível em: http://link.periodicos.capes.gov.br.ez18.periodicos.capes.gov.br/sfxlcl3?url_ver=Z39.88-2004&url_ctx_fmt=infofi/fmt:kev:mtx:ctx&ctx_enc=info:ofi/enc:UTF-8&ctx_ver=Z39.88-2004&rfr_id=info:sid/sfxit.com:azlist&sfx.ignore_date_threshold=1&rft.object_id=954925579116&svc.fulltext=yes. Acesso em: 15 nov. 2010.

MARCOS, K. N. P. **Área específica, morfologia e estrutura de aluminas obtidas a partir de alguns precursores**. 305 f. 2008. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais) – Escola Politécnica, Universidade São Paulo, São Paulo, 2008.

MARJANOVIĆ, A. V.; STAMENKOVIĆ, O. S.; TODOROVIĆ, Z. B.; LAZIĆ, M. L.; VELJKOVIĆ, V. B. Kinetics of the base-catalyzed sunflower oil ethanolysis. **Fuel**, v. 89, p. 665-671, 2010. Disponível em: http://link.periodicos.capes.gov.br.ez18.periodicos.capes.gov.br/sfxlcl3?url_ver=Z39.88-2004&url_ctx_fmt=infofi/fmt:kev:mtx:ctx&ctx_enc=info:ofi/enc:UTF-8&ctx_ver=Z39.88-2004&rfr_id=info:sid/sfxit.com:azlist&sfx.ignore_date_threshold=1&rft.object_id=954925400547&svc.fulltext=yes. Acesso em: 29 nov. 2010.

MATA, T. M.; MARTINS, A. A.; CAETANO, N. S. Microalgae for biodiesel production and other applications: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 14, p. 217–232, 2010. Disponível em: http://link.periodicos.capes.gov.br.ez18.periodicos.capes.gov.br/sfxlcl3?url_ver=Z39.88-2004&url_ctx_fmt=infofi/fmt:kev:mtx:ctx&ctx_enc=info:ofi/enc:UTF-8&ctx_ver=Z39.88-2004&rfr_id=info:sid/sfxit.com:azlist&sfx.ignore_date_threshold=1&rft.object_id=954926248597&svc.fulltext=yes. Acesso em: 11 out. 2010.

MEHER, L.C.; SAGAR, D.V.; NAIK, S.N. Technical aspects of biodiesel production by transesrification – a review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.10, p. 248–268, 2006. Disponível em: http://link.periodicos.capes.gov.br.ez18.periodicos.capes.gov.br/sfxlcl3?url_ver=Z39.88-2004&url_ctx_fmt=infofi/fmt:kev:mtx:ctx&ctx_enc=info:ofi/enc:UTF-8&ctx_ver=Z39.88-2004&rfr_id=info:sid/sfxit.com:azlist&sfx.ignore_date_threshold=1&rft.object_id=954926248597&svc.fulltext=yes. Acesso em: 11 out. 2010.

MEIRELLES, S. F. **Viabilidade e utilização de óleo vegetal-Biodiesel**. Brasília, 2003. Disponível em: http://www.faespsenar.com.br. Acesso em: 20 mar. 2009.

MENGA, M.; CHEN, G.; WANG, Y. Biodiesel production from waste cooking oil via alkali catalyst and its engine test. **Fuel Processing Technology**, v. 89, p. 851-857, 2008. Disponível em: http://link.periodicos.capes.gov.br.ez18.periodicos.capes.gov.br/sfxlcl3?url_ver=Z39.88-2004&url_ctx_fmt=infofi/fmt:kev:mtx:ctx&ctx_enc=info:ofi/enc:UTF-8&ctx_ver=Z39.88-2004&rfr_id=info:sid/sfxit.com:azlist&sfx.ignore_date_threshold=1&rft.object_id=954925526831&svc.fulltext=yes. Acesso em: 12 nov. 2010.

MOUZINHO, A. M. C. **Produção de biodiesel a partir do óleo de babaçu (*Orbignya martiniana*) empregando catalisadores heterogêneos comerciais**. 112 f. 2007. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) – Centro de Ciências e Tecnologia, Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2007.

MURUGESAN, A.; UMARANI, C.; CHINNUSAMY, T. R.; KRISHNAN, M.; SUBRAMANIAN, R.; NEDUZCHEZHAIN, N. Production and analysis of bio-diesel from non-edible oils—A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 13, p. 825–834, 2009. Disponível em: http://link.periodicos.capes.gov.br.ez18.periodicos.capes.gov.br/sfxlcl3?url_ver=Z39.88-2004&url_ctx_fmt=infofi/fmt:kev:mtx:ctx&ctx_enc=info:ofi/enc:UTF-8&ctx_ver=Z39.88-2004&rfr_id=info:sid/sfxit.com:azlist&sfx.ignore_date_threshold=1&rft.object_id=954926248597&svc.fulltext=yes. Acesso em: 11 out. 2010.

NGAMCHARUSSRIVICHAI, C.; TOTARAT, P.; BUNYAKIAT, K. Ca and Zn mixed oxide as a heterogeneous base catalyst for transesterification of palm kernel oil. **Applied Catalysis** A: General, v. 341, p. 77–85, 2008. Disponível em: http://link.periodicos.capes.gov.br.ez18.periodicos.capes.gov.br/sfxlcl3?url_ver=Z39.88-2004&url_ctx_fmt=infofi/fmt:kev:mtx:ctx&ctx_enc=info:ofi/enc:UTF-8&ctx_ver=Z39.88-2004&rfr_id=info:sid/sfxit.com:azlist&sfx.ignore_date_threshold=1&rft.object_id=954925567761&svc.fulltext=yes. Acesso em: 25 nov. 2010.

NOIROJ, K.; INTARAPONG, P; LUENGNARUEMITCHAI, A.; JAI-IN, S. A comparative study of KOH/Al_2O_3 and KOH/NaY catalysts for biodiesel production via transesterification from palm oil. **Renewable Energy**, v. 34, p. 1145–1150, 2009. Disponível em: http://link.periodicos.capes.gov.br.ez18.periodicos.capes.gov.br/sfxlcl3?url_ver=Z39.88-2004&url_ctx_fmt=infofi/fmt:kev:mtx:ctx&ctx_enc=info:ofi/enc:UTF-8&ctx_ver=Z39.88-2004&rfr_id=info:sid/sfxit.com:azlist&sfx.ignore_date_threshold=1&rft.object_id=954925579088&svc.fulltext=yes. Acesso em: 14 nov. 2010.

PARK, J. Y.; WANG, Z. M.; KIM, D. K.; LEE, J. S. Effects of water on the esterification of free fatty acids by acid catalysts. **Renewable Energy**, v. 35, p. 614–618, 2010. Disponível em: http://link.periodicos.capes.gov.br.ez18.periodicos.capes.gov.br/sfxlcl3?url_ver=Z39.88-2004&url_ctx_fmt=infofi/fmt:kev:mtx:ctx&ctx_enc=info:ofi/enc:UTF-8&ctx_ver=Z39.88-2004&rfr_id=info:sid/sfxit.com:azlist&sfx.ignore_date_threshold=1&rft.object_id=954925579088&svc.fulltext=yes. Acesso em: 14 nov. 2010.

PENG, B. X.; SHU, Q.; WANG, J. F.; WANG, G. R.; WANG, D. Z.; HAN, M. H. Biodiesel production from waste oil feedstocks by solid acid catalysis. **Process safety and environment protection**, v. 86, p. 441 447, 2008. Disponível em: http://www.elsevier.com/wps/find/journaldescription.cws_home/713889/description#description. Acesso em: 10 dez. 2010.

PINTO, A. C.; LOPES, W. A.; GUARIEIRO, L. L. N.; REZENDE, M. J. C.; RIBEIRO, N. M.; TORRES, E. A.; PEREIRA, P. A. P.; ANDRADE, J. B. Biodiesel: an overview. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 16, p. 1313-1330, 2005. Disponível em: http://link.periodicos.capes.gov.br.ez18.periodicos.capes.gov.br/sfxlcl3?url_ver=Z39.88-2004&url_ctx_fmt=infofi/fmt:kev:mtx:ctx&ctx_enc=info:ofi/enc:UTF-8&ctx_ver=Z39.88-2004&rfr_id=info:sid/sfxit.com:azlist&sfx.ignore_date_threshold=1&rft.object_id=954925467286&svc.fulltext=yes. Acesso em: 21 dez. 2010.

POUSA, G. P. A. G. **Avaliação do desempenho dos óxidos metálicos em reações de esterificação de ácidos graxos obtidos a partir do óleo de soja para produção de biodiesel**. 55 f. 2007. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade de Brasília, Brasília, 2007.

POUSA, G. P. A. G.; SANTOS, A. L. F.; SUAREZ, P. A. Z. History and policy of biodiesel in Brazil. **Energy Policy**, v.35, p. 5393–5398, 2007. Disponível em: http://link.periodicos.capes.gov.br.ez18.periodicos.capes.gov.br/sfxlcl3?url_ver=Z39.88-2004&url_ctx_fmt=infofi/fmt:kev:mtx:ctx&ctx_enc=info:ofi/enc:UTF-8&ctx_ver=Z39.88-2004&rfr_id=info:sid/sfxit.com:azlist&sfx.ignore_date_threshold=1&rft.object_id=954921387911&svc.fulltext=yes. Acesso em: 14 nov. 2010.

PREDOJEVIĆ, Z. J.; ŠKRBIĆ, B. D. Alkali-catalyzed production of biodiesel from waste frying oils. **Journal of the Serbian Chemical Society**, v. 74, p. 993-1007, 2009. Disponível em: http://link.periodicos.capes.gov.br.ez18.periodicos.capes.gov.br/sfxlcl3?url_ver=Z39.88-2004&url_ctx_fmt=infofi/fmt:kev:mtx:ctx&ctx_enc=info:ofi/enc:UTF-8&ctx_ver=Z39.88-2004&rfr_id=info:sid/sfxit.com:azlist&sfx.ignore_date_threshold=1&rft.object_id=954928568598&svc.fulltext=yes. Acesso em: 11 out. 2010.

RASHID, U.; ANWAR, F.; ANSARI, T. M.; ARIF, M.; AHMAD, M. Optimization of alkaline transesterification of rice bran oil for biodiesel production using response surface methodology. **Journal Chemistry Technology and Biotechnology,** v. 84, p. 1364–1370, 2009a. Disponível em: http://onlinelibrary.wiley.com/journal/10.1002/(ISSN)1097-4660. Acesso em: 29 out. 2010.

RASHID, U.; ANWAR, F.; KNOTHE, G. Evaluation of biodiesel obtained from cottonseed oil. **Fuel Processing Technology**, v.90, p. 1157–1163, 2009b. Disponível em: http://link.periodicos.capes.gov.br.ez18.periodicos.capes.gov.br/sfxlcl3?url_ver=Z39.88-2004&url_ctx_fmt=infofi/fmt:kev:mtx:ctx&ctx_enc=info:ofi/enc:UTF-8&ctx_ver=Z39.88-2004&rfr_id=info:sid/sfxit.com:azlist&sfx.ignore_date_threshold=1&rft.object_id=954925526831&svc.fulltext=yes. Acesso em: 12 nov. 2010.

REIS, M. C. **Avaliação de catalisadores ácidos para produção de biodiesel**. 2008. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.

ROCHA, L. L. L.; GONÇALVES, J. A.; JORDÃO, R. G.; DOMINGOS, A. K.; ANTONIOSSI FILHO, N. R.; ARANDA, D. A. G. **Produção de biodiesel a partir da esterificação dos ácidos graxos de mamona (*Ricinus Communis* L.) e soja (*Glycine Max*)**. ln: CONGRESSO BRASILEIRO DE CATÁLISE. ANAIS DO CONGRESSO BRASILEIRO DE CATÁLISE, 14., 2007, Porto de Galinhas. **Anais do CBCat**. Porto de galinhas: RECAT, 2007. ISSN 1980-9263.

SAMART, C.; SREETONGKITTIKUL, P.; SOOKMAN, C. Heterogeneous catalysis of transesterification of soybean oil using KI/mesoporous sílica. **Fuel Processing Technology**, v. 90, p. 922–925, 2009. Disponível em: http://link.periodicos.capes.gov.br.ez18.periodicos.capes.gov.br/sfxlcl3?url_ver=Z39.88-2004&url_ctx_fmt=infofi/fmt:kev:mtx:ctx&ctx_enc=info:ofi/enc:UTF-8&ctx_ver=Z39.88-

2004&rfr_id=info:sid/sfxit.com:azlist&sfx.ignore_date_threshold=1&rft.object_id=954925526831&svc.fulltext=yes. Acesso em: 12 nov. 2010.

SANTOS, A. G. D. **Avaliação da estabilidade térmica e oxidativa do biodiesel de algodão, girassol, dendê e sebo bovino**. 182f. 2010. Dissertação (Mestrado em Química) – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal, 2010.

SANTOS, A. G. D.; SOUZA, L.; EVANGELISTA, J. P. C.; SOUSA JUNIOR, F. S.; ARAUJO, A. M. M. Quantidade ou qualidade: A acidez como indicativo da necessidade de aprimoramento no zoneamento da mamona. ln: CONGRESSO BRASILEIRO DE QUÍMICA – CBQ, 47., 2007a, Natal. **Anais...**. Natal: ABQ, 2007.

SANTOS, A. G. D.; SOUZA, L.; EVANGELISTA, J. P. C.; SOUSA JUNIOR, F. S.; ARAUJO, A. M. M. Influência do método de extração e da altitude no teor de óleo extraído de sementes de mamona cultivadas no RN. ln: CONGRESSO BRASILEIRO DE QUÍMICA – CBQ, 47., 2007b, Natal. **Anais ...**. Natal: ABQ, 2007.

SARAVANAN, S.; NAGARAJAN, G.; RAO, G. L. N.; SAMPATH, S. Combustion characteristics of a stationary diesel engine fuelled with a blend of crude rice bran oil methyl ester and diesel. **Energy**, v. 35, p. 94–100, 2010. Disponível em: http://link.periodicos.capes.gov.br.ez18.periodicos.capes.gov.br/sfxlcl3?url_ver=Z39.88-2004&url_ctx_fmt=infofi/fmt:kev:mtx:ctx&ctx_enc=info:ofi/enc:UTF-8&ctx_ver=Z39.88-2004&rfr_id=info:sid/sfxit.com:azlist&sfx.ignore_date_threshold=1&rft.object_id=954925521679&svc.fulltext=yes. Acesso em: 27 nov. 2010.

SCHUCHARDT, U.; SERCHELI, R.; VARGAS, R. M. Transesterification of vegetable oils: a Review. **Journal of Brazilian Chemical Society**, v.5, p. 199-210, 2004. Disponível em: http://link.periodicos.capes.gov.br.ez18.periodicos.capes.gov.br/sfxlcl3?url_ver=Z39.88-2004&url_ctx_fmt=infofi/fmt:kev:mtx:ctx&ctx_enc=info:ofi/enc:UTF-8&ctx_ver=Z39.88-2004&rfr_id=info:sid/sfxit.com:azlist&sfx.ignore_date_threshold=1&rft.object_id=954925467286&svc.fulltext=yes. Acesso em: 20 dez. 2010.

SHAY, E.G. Diesel fuel from vegetable oils: status and opportunities. **Biomass and Bioenergy**, v. 4, p. 227–242, 1993. Disponível em: http://link.periodicos.capes.gov.br.ez18.periodicos.capes.gov.br/sfxlcl3?url_ver=Z39.88-2004&url_ctx_fmt=infofi/fmt:kev:mtx:ctx&ctx_enc=info:ofi/enc:UTF-8&ctx_ver=Z39.88-2004&rfr_id=info:sid/sfxit.com:azlist&sfx.ignore_date_threshold=1&rft.object_id=954925579116&svc.fulltext=yes. Acesso em: 15 nov. 2010.

SHIU, P. J.; GUNAWAN, S.; HSIEH, W. H.; KASIM, N. S.; JU, Y. H. Biodiesel production from rice bran by a two-step in-situ process. **Bioresource Technology**, v. 101, p. 984–989, 2010. Disponível em:

http://link.periodicos.capes.gov.br.ez18.periodicos.capes.gov.br/sfxlcl3?url_ver=Z39.88-2004&url_ctx_fmt=infofi/fmt:kev:mtx:ctx&ctx_enc=info:ofi/enc:UTF-8&ctx_ver=Z39.88-2004&rfr_id=info:sid/sfxit.com:azlist&sfx.ignore_date_threshold=1&rft.object_id=954925579100&svc.fulltext=yes. Acesso em: 19 nov. 2010.

SILVA, T. O. M. **Síntese e caracterização de biocombustíveis obtidos a partir do óleo de farelo do arroz e seus derivados**. 2008. 93 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais) – Faculdade de Engenharia, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2008.

SINGH, S. P.; SINGH, D. Biodiesel production through the use of different sources and characterization of oils and their esters as the substitute of diesel: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 14, p. 200–216, 2010. Disponível em: http://link.periodicos.capes.gov.br.ez18.periodicos.capes.gov.br/sfxlcl3?url_ver=Z39.88-2004&url_ctx_fmt=infofi/fmt:kev:mtx:ctx&ctx_enc=info:ofi/enc:UTF-8&ctx_ver=Z39.88-2004&rfr_id=info:sid/sfxit.com:azlist&sfx.ignore_date_threshold=1&rft.object_id=954926248597&svc.fulltext=yes. Acesso em: 11 out. 2010.

SINHA, S.; AGARWAL; A. K.; GARG, S. Biodiesel development from rice bran oil: Transesterification process optimization and fuel characterization. **Energy Conversion and Management**, v. 49, p. 1248–1257, 2008. Disponível em: http://link.periodicos.capes.gov.br.ez18.periodicos.capes.gov.br/sfxlcl3?url_ver=Z39.88-2004&url_ctx_fmt=infofi/fmt:kev:mtx:ctx&ctx_enc=info:ofi/enc:UTF-8&ctx_ver=Z39.88-2004&rfr_id=info:sid/sfxit.com:azlist&sfx.ignore_date_threshold=1&rft.object_id=954925491892&svc.fulltext=yes. Acesso em: 25 out. 2010.

SOLDI, R. A. **Síntese e Caracterização de Catalisadores Poliméricos Ácidos, a Partir da Reciclagem Química de Poliestireno, e Avaliação na Síntese de Biodiesel em Fase Heterogênea**. 2006. 127 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2006.

SOLOMONS, T. W. G.; FRYHLE, C. B. **Química Orgânica**. 8. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2006. 2 v. 542 f.

SOUSA JUNIOR, F. S.; SOUZA, L.; SANTOS, A. G. D.; ARAUJO, A. M. M.; EVANGELISTA, J. P. C. Zoneamento de mamona: Importância da qualidade do óleo. ln: CONGRESSO INTERNACIONAL DE AGROENERGIA E BIOCOMBUSTÍVEIS. 1., 2007a, Teresina. **Anais ...** Teresina: EMBRAPA, 2007.

SOUSA JUNIOR, F. S.; EVANGELISTA, J. P. C.; SOUZA, L.; SANTOS, A. G. D.; ARAUJO, A. M. M.; MARTINS, D. F. F. Análises das propriedades físico-químicas do óleo

da semente de mamona de diferentes localidades do RN, ln: CONGRESSO BRASILEIRO DE QUÍMICA – CBQ, 47., 2007b, Natal. **Anais ...** Natal: ABQ, 2007.

SOUZA, L. D.; BARROS NETO, E. L.; NUNES, A. O.; SANTOS, A. G.D.; BARBOSA, J. B. Caracterização segundo normas padronizadas de óleos, diesel e biodiesel produzidos ou consumidos no RN. ln: CONGRESSO DA REDE BRASILEIRA DE TECNOLOGIA EM BIODIESEL, 1., 2007, Brasília. **Anais …** Brasília: MCT/MBC, 2007.

SRIVASTAVA, A.; PRASAD, R. Triglycerides-based Diesel fuels. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 4, p. 111–133, 2000. Disponível em: http://link.periodicos.capes.gov.br.ez18.periodicos.capes.gov.br/sfxlcl3?url_ver=Z39.88-2004&url_ctx_fmt=infofi/fmt:kev:mtx:ctx&ctx_enc=info:ofi/enc:UTF-8&ctx_ver=Z39.88-2004&rfr_id=info:sid/sfxit.com:azlist&sfx.ignore_date_threshold=1&rft.object_id=954926248597&svc.fulltext=yes. Acesso em: 11 out. 2010.

TAPANES, N. C. O.; ARANDA, D. A. G.; CARNEIRO, J. W. D.; ANTUNES, O. A. C. Transesterification of jatropha curcas oil glycerides: theoretical and experimental studies of biodiesel reaction. **Fuel**, v. 87, p. 2286–2295, 2008. Disponível em: http://link.periodicos.capes.gov.br.ez18.periodicos.capes.gov.br/sfxlcl3?url_ver=Z39.88-2004&url_ctx_fmt=infofi/fmt:kev:mtx:ctx&ctx_enc=info:ofi/enc:UTF-8&ctx_ver=Z39.88-2004&rfr_id=info:sid/sfxit.com:azlist&sfx.ignore_date_threshold=1&rft.object_id=954925400547&svc.fulltext=yes. Acesso em: 29 nov. 2010.

TAT, M. E.; GERPEN, J. V. The specific gravity of biodiesel and its blends with diesel fuels. **Journal of the American Oil Chemists Society**, v. 77, p. 115–119, 2000. Disponível em: http://www.springer.com/chemistry/journal/11746. Acesso em: 10 dez. 2010.

TIWARI, A. K.; KUMAR, A.; RAHEMAN, H.. Biodiesel production from jatropha oil (Jatropha curcas) with high free fatty acids: an optimized process. **Biomass and Bioenergy**, v. 31, p. 569–575, 2007. Disponível em: http://link.periodicos.capes.gov.br.ez18.periodicos.capes.gov.br/sfxlcl3?url_ver=Z39.88-2004&url_ctx_fmt=infofi/fmt:kev:mtx:ctx&ctx_enc=info:ofi/enc:UTF-8&ctx_ver=Z39.88-2004&rfr_id=info:sid/sfxit.com:azlist&sfx.ignore_date_threshold=1&rft.object_id=954925579116&svc.fulltext=yes. Acesso em: 15 nov. 2010.

TRAKARNPRUK, W.; PORNTANGJITLIKIT, S. Palm oil biodiesel synthesized with potassium loaded calcined hydrotalcite and effect of biodiesel blend on elastomer properties. **Renewable Energy**, v 33, p. 1558–1563, 2008. Disponível em: http://link.periodicos.capes.gov.br.ez18.periodicos.capes.gov.br/sfxlcl3?url_ver=Z39.88-2004&url_ctx_fmt=infofi/fmt:kev:mtx:ctx&ctx_enc=info:ofi/enc:UTF-8&ctx_ver=Z39.88-2004&rfr_id=info:sid/sfxit.com:azlist&sfx.ignore_date_threshold=1&rft.object_id=954925579088&svc.fulltext=yes. Acesso em: 14 nov. 2010.

UBRABIO. União Brasileira do Biodiesel. B4 Novo passo rumo ao futuro. **Biodieselbr**, v.2, n.11, 2009.

UMDU, E. S.; TUNCER, M.; SEKER, E. Transesterification of *Nannochloropsis oculata* microalga's lipid to biodiesel on Al_2O_3 supported CaO and MgO catalysts. **Bioresource Technology**, v. 100, p. 2828–2831, 2009. Disponível em: http://link.periodicos.capes.gov.br.ez18.periodicos.capes.gov.br/sfxlcl3?url_ver=Z39.88-2004&url_ctx_fmt=infofi/fmt:kev:mtx:ctx&ctx_enc=info:ofi/enc:UTF-8&ctx_ver=Z39.88-2004&rfr_id=info:sid/sfxit.com:azlist&sfx.ignore_date_threshold=1&rft.object_id=954925579100&svc.fulltext=yes. Acesso em: 19 nov. 2010.

VARGHAA, V.; TRUTERB, P. Biodegradable polymers by reactive blending transesterification of thermoplastic starch with poly(vinyl acetate) and poly(vinyl acetate-co-butyl acrylate. **European Polymer Journal**, v. 41**,** p. 715–726, 2005. Disponível em: http://link.periodicos.capes.gov.br.ez18.periodicos.capes.gov.br/sfxlcl3?url_ver=Z39.88-2004&url_ctx_fmt=infofi/fmt:kev:mtx:ctx&ctx_enc=info:ofi/enc:UTF-8&ctx_ver=Z39.88-2004&rfr_id=info:sid/sfxit.com:azlist&sfx.ignore_date_threshold=1&rft.object_id=954925398490&svc.fulltext=yes. Acesso em: 29 out. 2010.

VERZIU, M.; FLOREA, M.; SIMON, S.; SIMON, V.; FILIP, P.; PARVULESCU, V. I.; HARDACRE, C. Transesterification of vegetable oils on basic large mesoporous alumina supported alkaline fluorides - Evidences of the nature of the active site and catalytic performances. **Journal of Catalysis**, v. 263, p. 56–66, 2009. Disponível em: http://link.periodicos.capes.gov.br.ez18.periodicos.capes.gov.br/sfxlcl3?url_ver=Z39.88-2004&url_ctx_fmt=infofi/fmt:kev:mtx:ctx&ctx_enc=info:ofi/enc:UTF-8&ctx_ver=Z39.88-2004&rfr_id=info:sid/sfxit.com:azlist&sfx.ignore_date_threshold=1&rft.object_id=954922645027&svc.fulltext=yes. Acesso em: 30 ago. 2010.

VICENTE, G.; MARTÍNEZ, M.; ARACIL, J. Integrated Biodiesel production: a comparison of different homogeneous catalysts systems. **Bioresource Technology**, v. 92, p. 297-305, 2004. Disponível em: http://link.periodicos.capes.gov.br.ez18.periodicos.capes.gov.br/sfxlcl3?url_ver=Z39.88-2004&url_ctx_fmt=infofi/fmt:kev:mtx:ctx&ctx_enc=info:ofi/enc:UTF-8&ctx_ver=Z39.88-2004&rfr_id=info:sid/sfxit.com:azlist&sfx.ignore_date_threshold=1&rft.object_id=954925579100&svc.fulltext=yes. Acesso em: 19 nov. 2010.

VYAS, A. P.; SUBRAHMANYAM, N.; PATEL, P. A. Production of biodiesel through transesterification of Jatropha oil using KNO_3/ Al_2O_3 solid catalyst. **Fuel**, v. 88, p. 625–628, 2009. Disponível em: http://link.periodicos.capes.gov.br.ez18.periodicos.capes.gov.br/sfxlcl3?url_ver=Z39.88-2004&url_ctx_fmt=infofi/fmt:kev:mtx:ctx&ctx_enc=info:ofi/enc:UTF-8&ctx_ver=Z39.88-2004&rfr_id=info:sid/sfxit.com:azlist&sfx.ignore_date_threshold=1&rft.object_id=954925400547&svc.fulltext=yes. Acesso em: 29 nov. 2010.

WALTER, M. **Composição química e propriedades antioxidantes de grãos de arroz com pericarpo marrom-claro, vermelho e preto**. 2009. 121 f. Tese (Doutorado em Agronomia) – Centro de Ciências Rurais, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2009.

WANG, L.; YANG, J. Transesterification of soybean oil with nano-MgO or not in supercritical and subcritical methanol. **Fuel**, v. 86, p. 328–333, 2007. Disponível em: http://link.periodicos.capes.gov.br.ez18.periodicos.capes.gov.br/sfxlcl3?url_ver=Z39.88-2004&url_ctx_fmt=infofi/fmt:kev:mtx:ctx&ctx_enc=info:ofi/enc:UTF-8&ctx_ver=Z39.88-2004&rfr_id=info:sid/sfxit.com:azlist&sfx.ignore_date_threshold=1&rft.object_id=954925400547&svc.fulltext=yes. Acesso em: 29 nov. 2010.

XIE, W.; LI, H. Alumina-supported potassium iodide as a heterogeneous catalyst for biodiesel production from soybean oil. **Journal of Molecular Catalysis A**: Chemical, v. 255, p. 1–9, 2006a. Disponível em: http://link.periodicos.capes.gov.br.ez18.periodicos.capes.gov.br/sfxlcl3?url_ver=Z39.88-2004&url_ctx_fmt=infofi/fmt:kev:mtx:ctx&ctx_enc=info:ofi/enc:UTF-8&ctx_ver=Z39.88-2004&rfr_id=info:sid/sfxit.com:azlist&sfx.ignore_date_threshold=1&rft.object_id=954925621184&svc.fulltext=yes. Acesso em: 13 set. 2010.

XIE, W.; LI, H. Transesterification of soybean oil to biodiesel with Zn/I_2 catalyst. **Catalysis Letters**, v. 107, p. 25-30, 2006b. Disponível em: http://link.periodicos.capes.gov.br.ez18.periodicos.capes.gov.br/sfxlcl3?url_ver=Z39.88-2004&url_ctx_fmt=infofi/fmt:kev:mtx:ctx&ctx_enc=info:ofi/enc:UTF-8&ctx_ver=Z39.88-2004&rfr_id=info:sid/sfxit.com:azlist&sfx.ignore_date_threshold=1&rft.object_id=954925584249&svc.fulltext=yes. Acesso em: 27 out. 2010.

XIE, W.; PENG, H.; CHEN, L. Calcined Mg–Al hydrotalcites as solid base catalysts for methanolysis of soybean oil. **Journal of Molecular Catalysis A**: Chemical, v. 246, p. 24–32, 2006a. Disponível em: http://link.periodicos.capes.gov.br.ez18.periodicos.capes.gov.br/sfxlcl3?url_ver=Z39.88-2004&url_ctx_fmt=infofi/fmt:kev:mtx:ctx&ctx_enc=info:ofi/enc:UTF-8&ctx_ver=Z39.88-2004&rfr_id=info:sid/sfxit.com:azlist&sfx.ignore_date_threshold=1&rft.object_id=954925621184&svc.fulltext=yes. Acesso em: 13 set. 2010.

XIE, W.; PENG, H.; CHEN, L. Transesterification of soybean oil catalyzed by potassium loaded on alumina as a solid-base catalyst. **Applied Catalysis A**: General, v. 300, p. 67–74, 2006b. Disponível em: http://link.periodicos.capes.gov.br.ez18.periodicos.capes.gov.br/sfxlcl3?url_ver=Z39.88-2004&url_ctx_fmt=infofi/fmt:kev:mtx:ctx&ctx_enc=info:ofi/enc:UTF-8&ctx_ver=Z39.88-2004&rfr_id=info:sid/sfxit.com:azlist&sfx.ignore_date_threshold=1&rft.object_id=954925567761&svc.fulltext=yes. Acesso em: 25 nov. 2010.

XU, Z.; GODBER, J. S. Purification and identification of components of γ-oryzanol in rice bran oil. **Journal Agricultural and Food chemistry**, v. 47, p. 2724-2728, 1999. Disponível em: http://link.periodicos.capes.gov.br.ez18.periodicos.capes.gov.br/sfxlcl3?url_ver=Z39.88-2004&url_ctx_fmt=infofi/fmt:kev:mtx:ctx&ctx_enc=info:ofi/enc:UTF-8&ctx_ver=Z39.88-2004&rfr_id=info:sid/sfxit.com:azlist&sfx.ignore_date_threshold=1&rft.object_id=954925410802&svc.fulltext=yes. Acesso em: 18 nov. 2010.

YAN, S.; SALLEY, S. O.; SIMON NG, K.Y. Simultaneous transesterification and esterification of unrefined or waste oils over ZnO-La_2O_3 catalysts. **Applied Catalysis A**: General, v. 353, p. 203–212, 2009. Disponível em: http://link.periodicos.capes.gov.br.ez18.periodicos.capes.gov.br/sfxlcl3?url_ver=Z39.88-2004&url_ctx_fmt=infofi/fmt:kev:mtx:ctx&ctx_enc=info:ofi/enc:UTF-8&ctx_ver=Z39.88-2004&rfr_id=info:sid/sfxit.com:azlist&sfx.ignore_date_threshold=1&rft.object_id=954925567761&svc.fulltext=yes. Acesso em: 25 nov. 2010.

ZABETI, M.; DAUD, W. M. A. W.; AROUA, M. K. Activity of solid catalysts for biodiesel production: A review. **Fuel Processing Technology**, v. 90, p. 770–777, 2009. Disponível em: http://link.periodicos.capes.gov.br.ez18.periodicos.capes.gov.br/sfxlcl3?url_ver=Z39.88-2004&url_ctx_fmt=infofi/fmt:kev:mtx:ctx&ctx_enc=info:ofi/enc:UTF-8&ctx_ver=Z39.88-2004&rfr_id=info:sid/sfxit.com:azlist&sfx.ignore_date_threshold=1&rft.object_id=954925526831&svc.fulltext=yes. Acesso em: 12 nov. 2010.

ZULLAIKAH, S.; LAI, C. C.; VALI, S. R. JU, Y. A two-step acid-catalyzed process for the production of biodiesel from rice bran oil. **Bioresource Technology**, v. 96, p. 1889-1896, 2005. Disponível em: http://link.periodicos.capes.gov.br.ez18.periodicos.capes.gov.br/sfxlcl3?url_ver=Z39.88-2004&url_ctx_fmt=infofi/fmt:kev:mtx:ctx&ctx_enc=info:ofi/enc:UTF-8&ctx_ver=Z39.88-2004&rfr_id=info:sid/sfxit.com:azlist&sfx.ignore_date_threshold=1&rft.object_id=954925579100&svc.fulltext=yes. Acesso em: 19 nov. 2010.

Anexos

RESOLUÇÃO ANP Nº 7, DE 19.3.2008 - DOU 20.3.2008

O DIRETOR-GERAL da AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS – ANP, no uso de suas atribuições,

Considerando o disposto no inciso I, art. 8º da Lei nº 9.478, de 6 de agosto de 1997, alterada pela Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005 e com base na Resolução de Diretoria nº 207, de 19 de março de 2008,

Considerando o interesse para o País em apresentar sucedâneos para o óleo diesel;

Considerando a Lei nº 11.097 de 13 de janeiro de 2005, que define o biodiesel como um combustível para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão, renovável e biodegradável, derivado de óleos vegetais ou de gorduras animais, que possa substituir parcial ou totalmente o óleo diesel de origem fóssil;

Considerando as diretrizes emanadas pelo Conselho Nacional de Política Energética – CNPE, quanto à produção e ao percentual de biodiesel na mistura óleo diesel/biodiesel a ser comercializado; e

Considerando a necessidade de estabelecer as normas e especificações do combustível para proteger os consumidores, resolve:

Art. 1º Fica estabelecida no Regulamento Técnico ANP, parte integrante desta Resolução, a especificação do biodiesel a ser comercializado pelos diversos agentes econômicos autorizados em todo o território nacional.

Parágrafo único. O biodiesel deverá ser adicionado ao óleo diesel na proporção de 2% em volume a partir de 1º de janeiro de 2008 ou em proporção definida por legislação aplicável.

Art. 2º Para efeitos desta Resolução, define-se:

I – biodiesel – B100 – combustível composto de alquil ésteres de ácidos graxos de cadeia longa, derivados de óleos vegetais ou de gorduras animais conforme a especificação contida no Regulamento Técnico, parte integrante desta Resolução;

II – mistura óleo diesel/biodiesel – BX – combustível comercial composto de (100-X)% em volume de óleo diesel, conforme especificação da ANP, e X% em volume do biodiesel, que deverá atender à regulamentação vigente;

III – mistura autorizada óleo diesel/biodiesel – combustível composto de biodiesel e óleo diesel em proporção definida quando da autorização concedida para uso experimental ou para uso específico conforme legislação específica;

IV – produtor de biodiesel – pessoa jurídica autorizada pela ANP para a produção de biodiesel;

V – distribuidor – pessoa jurídica autorizada pela ANP para o exercício da atividade de distribuição de combustíveis líquidos derivados de petróleo, álcool combustível, biodiesel, mistura óleo diesel/biodiesel especificada ou autorizada pela ANP e outros combustíveis automotivos;

VI – batelada – quantidade segregada de produto em um único tanque que possa ser caracterizada por um "Certificado da Qualidade".

Art. 3º O biodiesel só poderá ser comercializado pelos Produtores, Importadores e Exportadores de biodiesel, Distribuidores e Refinarias autorizadas pela ANP.

§ 1º Somente os Distribuidores e as Refinarias autorizados pela ANP poderão proceder mistura óleo diesel/biodiesel para efetivar sua comercialização.

§ 2º É vedada a comercialização do biodiesel diretamente de produtores, importadores ou exportadores a revendedores.

Art. 4º Os Produtores e Importadores de biodiesel deverão manter sob sua guarda, pelo prazo mínimo de 2 (dois) meses a contar da data da comercialização do produto, uma amostra-testemunha, de 1 (um) litro, referente à batelada do produto comercializado, armazenado em embalagem apropriada de 1 (um) litro de capacidade, fechada com batoque e tampa plástica com lacre, que deixe evidências em caso de violação, mantida em local protegido de luminosidade e acompanhada de Certificado da Qualidade.

§ 1º O Certificado da Qualidade deverá indicar a data de produção, as matérias-primas utilizadas para obtenção do biodiesel, suas respectivas proporções e observar todos os itens da especificação constante do Regulamento Técnico, bem como ser firmado pelo responsável técnico pelas análises laboratoriais efetivadas, com a indicação legível de seu nome e número da inscrição no órgão de classe.

§ 2º O produto somente poderá ser liberado para a comercialização após a sua certificação, com a emissão do respectivo Certificado da Qualidade, que deverá acompanhar o produto.

§ 3º Após a data de análise de controle de qualidade da amostra, constante do Certificado da Qualidade, se o produto não for comercializado no prazo máximo de 1 (um) mês, deverá ser novamente analisada a massa específica a 20ºC. Caso a diferença encontrada com relação à massa específica a 20ºC do Certificado da Qualidade seja inferior a 3,0 kg/m3, deverão ser novamente avaliadas o teor de água, o índice de acidez e a estabilidade à oxidação a 110ºC. Caso a diferença seja superior a 3,0 kg/m3, deverá ser realizada a recertificação completa segundo esta Resolução.

§ 4º As análises constantes do Certificado da Qualidade só poderão ser realizadas em laboratório do próprio produtor ou contratado, os quais deverão ser inspecionados pela ANP.

§ 5º Os laboratórios contratados mencionados no parágrafo anterior deverão cadastrar-se junto à ANP, após inspeção da ANP, conforme protocolo indicado no sítio da ANP.

§ 6º No caso de certificação do biodiesel utilizando laboratório próprio e contratado, o Produtor deverá emitir Certificado da Qualidade único, agrupando todos os resultados que tenha recebido do laboratório cadastrado pela ANP. Esse Certificado deverá indicar o laboratório responsável por cada ensaio.

§ 7º A amostra-testemunha e seu Certificado da Qualidade deverão ficar à disposição da ANP para qualquer verificação julgada necessária, pelo prazo mínimo de 2 meses e 12 meses, respectivamente.

§ 8º Os Produtores deverão enviar à ANP, até o 15º (décimo quinto) dia do mês, os dados de qualidade constantes dos Certificados da Qualidade, emitidos no mês anterior, com a devida indicação do material graxo e álcool usados para a produção do biodiesel certificado.

§ 9º Os Produtores deverão enviar à ANP, até 15 (quinze) dias após o final de cada trimestre civil, os resultados de uma análise completa (considerando todas as características e métodos da especificação) de uma amostra do biodiesel comercializado no trimestre correspondente e, em caso de nesse período haver mudança de tipo de matéria-prima, o produtor deverá analisar um número de amostras correspondente ao número de tipos de matérias-primas utilizadas.

§ 10. Os dados de qualidade mencionados nos parágrafos oitavo e nono deste artigo deverão ser encaminhados, em formato eletrônico, seguindo os modelos disponíveis no sítio da ANP, para o endereço: cerbiodiesel@anp.gov.br.

§ 11. A ANP poderá cancelar o cadastro de laboratório indicado pelo Produtor, quando da detecção de não-conformidade quanto ao processo de certificação de biodiesel.

Art. 5º A documentação fiscal, referente às operações de comercialização e de transferência de biodiesel realizadas pelos Produtores e Importadores de biodiesel, deverá ser acompanhada de cópia legível do respectivo Certificado da Qualidade, atestando que o produto comercializado atende à especificação estabelecida no Regulamento Técnico.

Parágrafo único. No caso de cópia emitida eletronicamente, deverão estar indicados, na cópia, o nome e o número da inscrição no órgão de classe do responsável técnico pelas análises laboratoriais efetivadas.

Art. 6º A ANP poderá, a qualquer tempo, submeter os Produtores e Importadores de biodiesel, bem como os laboratórios contratados à inspeção técnica de qualidade sobre os procedimentos e equipamentos de medição que tenham impacto sobre a qualidade e a confiabilidade dos serviços de que trata esta Resolução, bem como coletar amostra de biodiesel para análise em laboratórios contratados.

§ 1º Esta inspeção técnica poderá ser executada diretamente pela ANP com apoio de entidade contratada ou órgão competente sobre os procedimentos e equipamentos de medição que tenham impacto na qualidade e confiabilidade das atividades de que trata esta Resolução.

§ 2º O produtor ou laboratório cadastrado na ANP ficará obrigado a apresentar documentação comprobatória das atividades envolvidas no controle de qualidade do biodiesel, caso seja solicitado.

Art. 7º É proibida adição ao biodiesel de: corante em qualquer etapa e quaisquer substâncias que alterem a qualidade do biodiesel na etapa de distribuição.

Art. 8º A adição de aditivos ao biodiesel na fase de produção deve ser informada no Certificado da Qualidade, cabendo classificar o tipo.

Art. 9º O não atendimento ao estabelecido na presente Resolução sujeita os infratores às sanções administrativas previstas na Lei nº *9.847*, de 26 de outubro de 1999, alterada pela Lei nº *11.097*, de 13 de janeiro de 2005, e no Decreto nº *2.953*, de 28 de janeiro de 1999, sem prejuízo das penalidades de natureza civil e penal.

Art. 10. Os casos não contemplados nesta Resolução serão analisados pela Diretoria da ANP.

Art. 11. Fica concedido, aos produtores e importadores de biodiesel, o prazo máximo de até 30 de junho de 2008 para atendimento ao disposto no Regulamento Técnico anexo a esta Resolução, período no qual poderão ainda atender à especificação constante da Resolução ANP nº *42*, de 24 de novembro 2004.

Art. 12. Esta Resolução entra em vigor na data de sua publicação no Diário Oficial da União.

Art. 13. Fica revogada a Resolução ANP nº *42*, de 24 de novembro 2004, observados os termos do art. 11 desta Resolução.

ANEXO

REGULAMENTO TÉCNICO ANP Nº 1/2008

1. Objetivo

Este Regulamento Técnico aplica-se ao biodiesel, de origem nacional ou importada, a ser comercializado em território nacional adicionado na proporção prevista na legislação aplicável ao óleo diesel conforme a especificação em vigor, e em misturas específicas autorizadas pela ANP.

2. Normas Aplicáveis

A determinação das características do biodiesel será feita mediante o emprego das normas da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), das normas internacionais "American Society for Testing and Materials" (ASTM), da "International Organization for Standardization" (ISO) e do "Comité Européen de Normalisation" (CEN).

Os dados de incerteza, repetitividade e reprodutibilidade fornecidos nos métodos relacionados neste Regulamento devem ser usados somente como guia para aceitação das determinações em duplicata do ensaio e não devem ser considerados como tolerância aplicada aos limites especificados neste Regulamento.

A análise do produto deverá ser realizada em uma amostra representativa do mesmo obtida segundo métodos ABNT NBR 14883 – Petróleo e produtos de petróleo – Amostragem manual ou ASTM D 4057 – Prática para Amostragem de Petróleo e Produtos Líquidos de Petróleo (Practice for Manual Sampling of Petroleum and Petroleum Products) ou ISO 5555 (Animal and vegetable fats and oils – Sampling).

As características constantes da Tabela de Especificação deverão ser determinadas de acordo com a publicação mais recente dos seguintes métodos de ensaio:

2.1. Métodos ABNT

MÉTODO	TÍTULO
NBR 6294	Óleos lubrificantes e aditivos – Determinação de cinza sulfatada
NBR 7148	Petróleo e produtos de petróleo – Determinação da massa específica, densidade relativa e ºAPI – Método do densímetro
NBR 10441	Produtos de petróleo – Líquidos transparentes e opacos – Determinação da viscosidade cinemática e cálculo da viscosidade dinâmica
NBR 14065	Destilados de petróleo e óleos viscosos – Determinação da massa específica e da densidade relativa pelo densímetro digital.
NBR 14359	Produtos de petróleo – Determinação da corrosividade – método da lâmina de cobre
NBR 14448	Produtos de petróleo – Determinação do índice de acidez pelo método de titulação potenciométrica
NBR 14598	Produtos de petróleo – Determinação do Ponto de Fulgor pelo aparelho de vaso fechado Pensky-Martens
NBR 14747	Óleo Diesel – Determinação do ponto de entupimento de filtro a frio
NBR 15341	Biodiesel – Determinação de glicerina livre em biodiesel de mamona por cromatografia em fase gasosa
NBR 15342	Biodiesel – Determinação de monoglicerídeos, diglicerídeos e ésteres totais em biodiesel de mamona por cromatografia em fase gasosa
NBR 15343	Biodiesel – Determinação da concentração de metanol e/ou etanol por cromatografia gasosa
NBR 15344	Biodiesel – Determinação de glicerina total.e do teor de triglicerídeos em biodiesel de mamona
NBR 15553	Produtos derivados de óleos e gorduras – Ésteres metílicos/etílicos de ácidos graxos – Determinação dos teores de cálcio, magnésio, sódio, fósforo e potássio por

	espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICPOES)
NBR 15554	Produtos derivados de óleos e gorduras – Ésteres metílicos/etílicos de ácidos graxos – Determinação do teor de sódio por espectrometria de absorção atômica
NBR 15555	Produtos derivados de óleos e gorduras – Ésteres metílicos/etílicos de ácidos graxos – Determinação do teor de potássio por espectrometria de absorção atômica
NBR 15556	Produtos derivados de óleos e gorduras – Ésteres metílicos/etílicos de ácidos graxos – Determinação de sódio, potássio, magnésio e cálcio por espectrometria de absorção atômica

2.2. Métodos ASTM

MÉTODO	TÍTULO
ASTM D93	Flash Point by Pensky-Martens Closed Cup Tester
ASTM D130	Detection of Copper Corrosion from Petroleum Products by the Copper Strip Tarnish Test
ASTM D445	Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids (and the Calculation of Dynamic Viscosity)
ASTM D613	Cetane Number of Diesel Fuel Oil
ASTM D664	Acid Number of Petroleum Products by Potentiometric Titration
ASTM D874	Sulfated Ash from Lubricating Oils and Additives
ASTM D1298	Density, Relative Density (Specific Gravity) or API Gravity of Crude Petroleum and Liquid Petroleum Products by Hydrometer
ASTM D4052	Density and Relative Density of Liquids by Digital Density Meter
ASTM D4530	Determination of Carbon Residue (Micro Method)
ASTM D4951	Determination of Additive Elements in Lubricating Oils by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry
ASTM D5453	Total Sulfur in Light Hydrocarbons, Motor Fuels and Oils by Ultraviolet Fluorescence
ASTM D6304	Test Method for Determination of Water in Petroleum Products, Lubricating Oils, and Additives by Coulometric Karl Fisher Titration
ASTM D6371	Cold Filter Plugging Point of Diesel and Heating Fuels
ASTM D6584	Determination of Free and Total Glycerine in Biodiesel Methyl Esters by Gas Chromatography
ASTM D6890	Determination of Ignition Delay and Derived Cetane Number (DCN) of Diesel Fuel Oils by Combustion in a Constant Volume Chamber

2.3. Métodos EN/ ISO

MÉTODO	TÍTULO
EN 116	Determination of Cold Filter Plugging Point
EN ISO 2160	Petroleum Products – Corrosiveness to copper – Copper strip test
EN ISO 3104	Petroleum Products – Transparent and opaque liquids – Determination of kinematic viscosity and calculation of dynamic viscosity
EN ISO 3675	Crude petroleum and liquid petroleum products – Laboratory determination of density – Hydrometer method
EN ISO 3679	Determination of flash point – Rapid equilibrium closed cup method
EN ISO	Petroleum Products – Lubricating oils and additives – Determination of sulfated ash

3987	
EN ISO 5165	Diesel fuels – Determination of the ignition quality of diesel fuels – Cetane engine
EN 10370	Petroleum Products – Determination of carbon residue – Micro Method
EN ISO 12185	Crude petroleum and liquid petroleum products. Oscillating U-tube
EN ISO 12662	Liquid Petroleum Products – Determination of contamination in middle distillates
EN ISO 12937	Petroleum Products – Determination of water – Coulometric Karl Fischer Titration
EN 14103	Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of ester and linolenic acid methyl ester contents
EN 14104	Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of acid value
EN 14105	Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of free and total glycerol and mono-, di- and triglyceride content – (Reference Method)
EN 14106	Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of free glycerol content
EN 14107	Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of phosphorous content by inductively coupled plasma (ICP) emission spectrometry
EN 14108	Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of sodium content by atomic absorption spectrometry
EN 14109	Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of potassium content by atomic absorption spectrometry
EN 14110	Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of methanol content
EN 14111	Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of iodine value
EN 14112	Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of oxidation stability (accelerated oxidation test)
EN 14538	Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of Ca, K, Mg and Na content by optical emission spectral analysis with inductively coupled plasma (ICP-OES)
EN ISO 20846	Petroleum Products – Determination of low sulfur content – Ultraviolet fluorescence method
EN ISO 20884	Petroleum Products – Determination of sulfur content of automotive fuels – Wavelength-dispersive X-ray fluorescence spectrometry

Tabela I: Especificação do Biodiesel

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	LIMITE	MÉTODO		
			ABNT NBR	ASTM D	EN/ISO
Aspecto	**-**	**LII (1)**	**-**	**-**	**-**
Massa específica a 20º C	kg/m3	850-900	7148 14065	1298 4052	EN ISO 3675 - EN ISO 12185
Viscosidade Cinemática a 40ºC	mm2/s	3,0-6,0	10441	445	EN ISO 3104
Teor de Água, máx. (2)	mg/kg	500	-	6304	EN ISO 12937
Contaminação Total, máx.	mg/kg	24	-	-	EN ISO 12662
Ponto de fulgor, mín. (3)	ºC	100,0	14598	93 -	EN ISO 3679

Teor de éster, mín	% massa	96,5	15342 (4) (5)	-	EN 14103
Resíduo de carbono (6)	% massa	0,050	-	4530	-
Cinzas sulfatadas, máx.	% massa	0,020	6294	874	EN ISO 3987
Enxofre total, máx.	mg/kg	50	- -	5453	- EN ISO 20846 EN ISO 20884
Sódio + Potássio, máx.	mg/kg	5	15554 15555 15553 15556	-	EN 14108 EN 14109 EN 14538
Cálcio + Magnésio, máx.	mg/kg	5	15553 15556	-	EN 14538
Fósforo, máx.	mg/kg	10	15553	4951	EN 14107
Corrosividade ao cobre, 3h a 50 ºC, máx.	-	1	14359	130	EN ISO 2160
Número de Cetano (7)	-	Anotar	-	613 6890 (8)	EN ISO 5165
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx.	ºC	19 (9)	14747	6371	EN 116
Índice de acidez, máx.	mg KOH/g	0,50	14448 -	664 -	- EN 14104 (10)
Glicerol livre, máx.	% massa	0,02	15341 (5) - -	6584 (10) -	- EN 14105 (10) EN 14106 (10)
Glicerol total, máx.	% massa	0,25	15344 (5) -	6584 (10) -	- EN 14105 (10)
Mono, di, triacilglicerol (7)	% massa	Anotar	15342 (5) 15344 (5)	6584 (10)	- - EN 14105 (10)
Metanol ou Etanol, máx.	% massa	0,20	15343	-	EN 14110
Índice de Iodo (7)	g/100g	Anotar	-	-	EN 14111
Estabilidade à oxidação a 110ºC, mín. (2)	h	6	-	-	EN 14112 (10)

Nota:

(1) LII – Límpido e isento de impurezas com anotação da temperatura de ensaio.

(2) O limite indicado deve ser atendido na certificação do biodiesel pelo produtor ou importador.

(3) Quando a análise de ponto de fulgor resultar em valor superior a 130ºC, fica dispensada a análise de teor de metanol ou etanol.

(4) O método ABNT NBR 15342 poderá ser utilizado para amostra oriunda de gordura animal.

(5) Para biodiesel oriundo de duas ou mais matérias-primas distintas das quais uma consiste de óleo de mamona:

a) teor de ésteres, mono-, diacilgliceróis: método ABNT NBR 15342;

b) glicerol livre: método ABNT NBR 15341;

c) glicerol total, triacilgliceróis: método ABNT NBR 15344;

d) metanol e/ou etanol: método ABNT NBR 15343.

(6) O resíduo deve ser avaliado em 100% da amostra.

(7) Estas características devem ser analisadas em conjunto com as demais constantes da tabela de especificação a cada trimestre civil. Os resultados devem ser enviados pelo produtor de biodiesel à ANP, tomando uma amostra do biodiesel comercializado no trimestre e, em caso de neste período haver mudança de tipo de matéria-prima, o produtor deverá analisar número de amostras correspondente ao número de tipos de matérias-primas utilizadas.

(8) Poderá ser utilizado como método alternativo o método ASTM D6890 para número de cetano.

(9) O limite máximo de 19ºC é válido para as regiões Sul, Sudeste, Centro-Oeste e Bahia, devendo ser anotado para as demais regiões. O biodiesel poderá ser entregue com temperaturas superiores ao limite supramencionado, caso haja acordo entre as partes envolvidas. Os métodos de análise indicados não podem ser empregados para biodiesel oriundo apenas de mamona.

(10) Os métodos referenciados demandam validação para as matérias-primas não previstas no método e rota de produção etílica.

imprimir
"Este texto não substitui o publicado no Diário Oficial da União"