

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

HELENA MEDEIROS ORSI

Tecnologias de Produção de Biodiesel: Uma Revisão

SÃO CARLOS - SP

2021

HELENA MEDEIROS ORSI

Tecnologias de Produção de Biodiesel: Uma Revisão

Trabalho de graduação apresentado
ao Departamento de Engenharia
Química da Universidade Federal de
São Carlos, para obtenção do título
de bacharel em Engenharia Química.

Orientador: Jose Mansur Assaf

São Carlos - SP

2021

BANCA EXAMINADORA

Trabalho de Graduação apresentado no dia 16 de novembro de 2021 perante a seguinte banca examinadora

Orientador: Jose Mansur Assaf, DEQ/UFSCar

Convidada: André Bernardo, DEQ/UFSCar

Professor da Disciplina: Ruy de Souza Júnior, DEQ/UFSCar

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus pais e a família que encontrei durante o curso, que me deram força e suporte.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais e irmã que me deram todo suporte para que eu chegasse até aqui.

Aos meus amigos, por estarem ao meu lado em todos os altos e baixos que fizeram parte da minha graduação.

RESUMO

O biodiesel é um biocombustível sintético apontado como um substituto natural do diesel de petróleo, que pode ser produzido a partir de óleos vegetais, óleos de origem microbiana e/ou gorduras animais em reação com um álcool, na presença de um catalisador. Esta reação é chamada de transesterificação. O biodiesel representa um componente essencial no estabelecimento de uma matriz de energia sustentável, levando em consideração a crescente demanda energética na sociedade atual, a possibilidade de esgotamento dos combustíveis fósseis e os impactos ambientais causados por estes. A proposta desse projeto é realizar uma revisão extensiva e comentada da literatura disponível sobre as diferentes tecnologias de produção de biodiesel. Para o desenvolvimento desse projeto, serão abordados, com destaque, os seguintes tópicos: reagentes; catalisadores; tipo de processo (químico ou enzimático, batelada ou contínuo); rota reacional; separação e purificação do biodiesel; características físico-químicas do produto; panorama econômico e demanda do mercado; armazenamento e distribuição; subprodutos; misturas diesel do petróleo/biodiesel. Por fim, apresentou-se uma proposta de utilização do etanol na transesterificação para a produção de biodiesel, levando em consideração conceitos aprendidos durante o curso de Engenharia Química e o contexto atual.

Palavras-chave: Biodiesel. Tecnologias de Produção. Brasil.

ABSTRACT

Biodiesel is a synthetic biofuel considered as a natural and renewable substitute for petroleum diesel, which can be produced from vegetable oils, oils of microbial origin and / or animal fats in reaction with an alcohol, in the presence of a catalyst. This reaction is called transesterification. Biodiesel represents an essential component in the establishment of a sustainable energy matrix, taking into account the increase of consumption in today's society, the increase of the price of petroleum, the possibility of depletion of fossil fuels and the environmental impacts caused by them. The purpose of this project is to carry out an extensive and commented review of the available literature on the different technologies for the production of biodiesel. For the development of this project, the following topics will be addressed with emphasis: reagents; catalysts; type of process (chemical or enzymatic, batch or continuous); reaction route; separation and purification of biodiesel; physicochemical characteristics of the product; economic outlook and market demand; storage and distribution; by-products; diesel oil / biodiesel blends. Finally, a proposition to use ethanol on the transesterification process to produce biodiesel was presented, considering concepts learnt during the Chemical Engineering graduation and the current context.

Key words: Biodiesel. Production Technologies. Brazil.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1	Primeiro Motor Diesel	17
Figura 2.2	Gráficos de produção do biodiesel no Brasil	21
Figura 2.3	Mapa da quantidade de mandatos sobre a mistura de biocombustível global	22
Figura 2.4	Matérias Primas utilizadas para a produção do biodiesel no Brasil	24
Figura 3.1	Reação de Transesterificação	30
Figura 3.2	Diagrama geral do processo de transesterificação na presença de catalisador homogêneo	32
Figura 3.3	Diagrama geral do processo de transesterificação na presença de catalisador heterogêneo	35

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1	Padrões de qualidade Biodiesel (B100) da Resolução ANP nº 45/2014	16
Tabela 2.2	Composição química em ácidos graxos de óleos vegetais	23

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	12
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	13
2.1. BODIESEL E SUAS PROPRIEDADES	13
2.2. HISTÓRICO DO BODIESEL	18
2.3. CONTEXTO ATUAL DO BODIESEL GLOBALMENTE	23
2.4. MATERIAIS PRIMAS PARA PRODUÇÃO DO BODIESEL NO BRASIL	24
2.4.1. <i>Óleos vegetais</i>	25
2.4.2. <i>Gordura animal</i>	27
2.4.3. <i>Óleo residuais</i>	28
2.5. ARMAZENAMENTO DO BODIESEL DO BRASIL	28
3. PROCESSOS DE PRODUÇÃO DO BODIESEL.....	28
3.1. MISTURA E USO DIRETO DE ÓLEOS	29
3.2. MICROEMULSÃO DE ÓLEOS.....	29
3.3. PIRÓLISE DE ÓLEOS	29
3.4. TRANSESTERIFICAÇÃO DE ÓLEOS.....	31
3.4.1. <i>Produção catalítica</i>	31
3.4.2. <i>Produção não catalítica</i>	38
4. PROPOSTA	39
5. CONCLUSÕES	40
6. REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICAS	40

LISTA DE NOMENCLATURAS

ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
B100	Biodiesel puro
CaO	Óxido de Cálcio
E100	Etanol puro
KOH	Hidróxido de Potássio
MgO	Óxido de Magnésio
MME	Ministério de Minas e Energia
NaOH	Hidróxido de Sódio
PNPB	Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel
PRONAF	Programa Nacional de Fortalecimento da Agricultura Familiar
REN21	Renewable Energy Policy Network for the 21st Century
SCS	Selo Combustível Social
TiO ₂	Dióxido de Titânio

1. INTRODUÇÃO

A globalização, o crescente desenvolvimento social e tecnológico, a competitividade das grandes indústrias e o aumento da população mundial apresentam como consequência uma demanda cada vez mais alta de energia. As principais fontes de energia mundial são os combustíveis fósseis, utilizados inicialmente durante a Revolução Industrial e consumidos até os dias atuais. Apesar do desenvolvimento tecnológico proporcionado por essa matriz energética, os impactos ambientais subsequentes são alarmantes, como a emissão de gases poluentes para a atmosfera, esgotamento de fontes naturais de extração e o aquecimento global.

Deste modo, há uma crescente busca por fontes de energias alternativas, que sejam renováveis e que reduzam a emissão de gases poluentes. Neste contexto, o biodiesel tem se destacado como alternativa, sendo usado em motores a combustão interna com ignição por compressão em adição ou substituição ao diesel nos setores de transportes e geração de energia. Além de ser um biocombustível renovável e contribuir para a redução da emissão de gases poluentes, o biodiesel apresenta como vantagens ser totalmente miscível em óleo diesel mineral, ser biodegradável, aumentar a lubrificidade do combustível e, conseqüentemente, o desempenho do motor e não ser tóxico.

A Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) define o biodiesel como um mono-alquil de ácidos graxos de cadeia longa derivado de óleos vegetais ou gordura animal, podendo ser produzido a partir da reação química desses com um álcool na presença ou não de catalisador. Existem diversas matérias-primas disponíveis para a produção do biodiesel. O principal fator para a escolha do reagente lipídico é a disponibilidade local e o custo, no entanto o óleo de soja é o principal reagente no Brasil. O metanol é o álcool atualmente mais utilizado em escala mundial para a produção do biodiesel por conta do seu baixo preço e alta velocidade de reação, porém é importante ressaltar que o Brasil é produtor de etanol a partir da cana-de-açúcar, tornando-o uma opção de matéria-prima atrativa nacionalmente. Em relação ao catalisador, utiliza-se usualmente, catalisadores básicos, como por exemplo hidróxido de sódio (NaOH) ou de potássio (KOH), os quais são utilizados industrialmente.

A produção do biodiesel tem como subproduto o glicerol, um poliálcool incolor, inodoro e atóxico. O glicerol é normalmente produzido por vias químicas ou fermentativas em processos com baixa complexidade e utilizada nas indústrias alimentícia e farmacêutica. O aumento da produção do biodiesel resultou no aumento da produção de glicerol a ponto de superar a demanda do mercado atual e, assim, reduziu o preço de venda deste subproduto. Existe, neste

contexto, uma grande preocupação sobre o destino do excedente de glicerol não absorvido pelo mercado, ainda mais analisando a tendência ao crescimento cada vez maior da produção do biodiesel.

Deste modo, este trabalho visa analisar e comentar a literatura referente a diferentes tecnologias de produção do biodiesel, abordando como seus principais pontos: reagentes; catalisadores; tipo de processo (químico ou enzimático, batelada ou contínuo); rota reacional; separação e purificação do biodiesel; características físico-químicas do produto; panorama econômico e demanda do mercado; armazenamento e distribuição; subprodutos; misturas diesel do petróleo/biodiesel.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Biodiesel e suas propriedades

O biodiesel é consideravelmente semelhante ao diesel produzido à base de petróleo em suas características principais, e ambos os combustíveis podem ser combinados em qualquer proporção para formar uma mistura estável de diesel/biodiesel. A Tabela 1 apresenta os parâmetros do biodiesel puro que devem ser atendidos para atingir os padrões de qualidade da Resolução ANP nº 45/2014. Embora atualmente o biodiesel não possa substituir completamente o óleo diesel à base de petróleo, essa alternativa renovável vem se tornando cada vez mais relevante devido aos impactos ambientais causados pelo uso do diesel, como emissão de gases poluentes e colaboração para a intensificação do aquecimento global.

Apesar do biodiesel estar cada vez mais sendo considerado o substituto natural do diesel, é necessário analisar algumas características importantes do biodiesel puro (B100), do diesel puro e da mistura diesel/biodiesel, as quais estão descritas abaixo:

Viscosidade e Densidade: As propriedades fluidodinâmicas exercem grande influência na circulação e injeção dos combustíveis e, assim, no funcionamento destes em motores de injeção por compressão (motores diesel). O biodiesel e o diesel têm propriedades fluidodinâmicas semelhantes e, assim, não é necessária adaptação ou regulagem dos motores diesel para a utilização do biodiesel ou das misturas diesel/biodiesel.

Propriedades do fluido frio: O biodiesel é uma mistura muito mais simples que o diesel, contendo relativamente poucos componentes e, assim, a temperatura de cristalização de um ou

dois componentes tendem a predominar e, assim, a solidificação é muito mais rápida e difícil de controlar quando comparada com a do diesel, uma vez que este é uma mistura complexa e cada componente tem sua própria temperatura de cristalização e, então, a solidificação é um processo gradual.

Número de Cetano: O número de cetano (NC) mede a qualidade de ignição de um combustível quando utilizado em um motor ciclo diesel tem influência direta na partida do motor e no seu funcionamento sob carga. Fisicamente, o NC se relaciona diretamente ao retardo da ignição de combustível no motor, ou seja, o período de tempo entre o início da injeção e o começo da ignição do combustível. Assim, quanto menor o NC maior será o retardo da ignição. O número de cetano do biodiesel varia entre 45 e 70, e depende da distribuição de ácidos graxos do óleo ou gordura utilizado na reação, enquanto o número de cetano do diesel varia entre 40 e 52.

Poder Calorífico: Essa propriedade indica a quantidade de energia gerada pelo combustível por unidade de massa durante a combustão. O biodiesel tem poder calorífico muito semelhante ao do óleo diesel mineral. Enquanto isso, o óleo diesel do petróleo tem aproximadamente 5% maior poder calorífico.

Ponto de Fulgor: Definido pela temperatura em que um líquido se torna inflamável na presença de chama ou faísca, e é uma propriedade importante para assegurar a segurança no transporte, manuseio e armazenamento de combustíveis. Para o biodiesel purificado – sem traços de metanol ou etanol –, o ponto de fulgor é superior à temperatura ambiente, tornando o transporte, manuseio e armazenamento seguro quanto ao risco de inflamabilidade.

Ponto de Névoa e de Fluidez: O ponto de névoa é definido pela temperatura em que o líquido começa a ficar turvo por conta da refrigeração, enquanto o ponto de fluidez é definido pela temperatura em que o líquido deixa de escoar livremente. Essas características dependem das matérias primas utilizadas na produção do biodiesel. Porém, as temperaturas no território brasileiro não apresentam nenhum risco de congelamento aos combustíveis – seja diesel puro, biodiesel puro ou a mistura de ambos.

Antiespumante: Biodiesel puro tem propriedades antiespumantes excelentes, melhores que o diesel, o que permite e garante o abastecimento rápido dos veículos, impossibilitando vazamentos por conta de espuma ou transbordamento.

Estrutura Química: O biodiesel é um monoalquiléster formado por uma combinação de uma pequena gama de moléculas, em sua maioria ésteres de ácidos graxos de C12, C14, C16, C18

e C22, além desses biocombustíveis serem predominantemente ésteres de hidrocarbonetos de cadeia linear. Por outro lado, o diesel é uma mistura complexa de diversos hidrocarbonetos variando de C12 a C25, como aromáticos, naftenos e parafinas, juntamente com uma gama de nitrogênio e enxofre contendo compostos orgânicos, ou seja, contém estruturas de cadeia fechada, como moléculas aromáticas.

Quantidade de Oxigênios: O biodiesel geralmente contém 11% de oxigênio, uma vez que o éster reduz o conteúdo de energia e torna o biodiesel polar, por meio da ligação de hidrogênio hidroxila (–OH) e leva a uma combustão mais suave. A polaridade confere propriedades de solvência, detergência, capacidade úmida (aderindo a metais como um lubrificante) e condutividade. O óleo diesel não contém oxigênio.

Teor de Enxofre: O biodiesel, oposto ao diesel, não possui enxofre, uma vez que é formado por óleos vegetais e gorduras animais. O enxofre e seus derivados, os quais estão presentes no diesel, são componentes consideravelmente danosos ao meio ambiente e também são corrosivos, diminuindo a vida útil de motores e seus componentes.

Poder de Solvência: Por ser composto por uma mistura de éteres e ácidos carboxílicos, o biodiesel solubiliza um diverso grupo de substâncias orgânicas, como por exemplo resinas que compõem tintas. Desse modo, é necessário se atentar ao manusear esse biocombustível para evitar danos a pintura de veículos.

Condutividade: Por conta da polaridade do biodiesel, o biocombustível tem condutividade excelente e, assim, reduz o risco de faísca e fogos induzidos por estática.

Corrosividade: No biodiesel puro, a presença de oxigênio somada a absorção de água contribui para o aumento da corrosividade, mas este ponto é contrariado pela molhabilidade do biodiesel, que reduz a transferência de oxigênio para superfícies metálicas. Além disso, o enxofre encontrado no diesel, principalmente suas formas mais corrosivas, não são encontrados no biodiesel, sendo uma grande vantagem do uso do biodiesel em motores automotivos.

Biodegradabilidade: O biodiesel é altamente biodegradável, sendo que um solo contaminado com biodiesel pode promover a germinação de sementes após 4 a 6 semanas do derramamento de combustível. Por outro lado, o processo de degradação do biodiesel ocasionou um crescimento acelerado de microorganismos, o que afetou o crescimento da vegetação no solo.

Estabilidade Oxidativa: O biodiesel é propenso à oxidação quando exposto ao ar. Esta propriedade pode estar relacionada à presença das ligações insaturadas nas cadeias carbônicas

provenientes dos ácidos graxos. Este fator afeta o armazenamento e uso do biodiesel, mas atualmente utiliza-se aditivos que melhoram a conservação do biocombustível.

Tabela 2.1 - Padrões de qualidade Biodiesel (B100) da Resolução ANP nº 45/2014

Característica	Unidade	Limite	Método		
			ABNT NBR	ASTMD	EM/ISSO
Aspecto	-	Límpido e isento de impurezas	-	-	-
Massa específica a 20º C	kg/m³	850 a 900	7148 14065	1298 4052	EN ISO 3675 EN ISO 12185
Viscosidade Cinemática a 40ºC	mm²/s	3,0 a 6,0	10441	445	EN ISO 3104
Teor de água, máx.	mg/kg	200	-	6304	EN ISO 12937
Contaminação Total, máx.	mg/kg	24	15995		EN12662
Ponto de fulgor, mín.	ºC	100	14598	93	EN ISO 3679
Teor de éster, mín	% massa	96,5	15764	-	EN ISO 14103
Cinzas sulfatadas, máx.	% massa	0,02	6294	874	EN ISO 3987
Enxofre total, máx.	mg/kg	10	15867	5453	EN ISO 20846 EN ISO 20884
Sódio + Potássio, máx.	mg/kg	5	15554 15555 15553 15556	-	EN ISO 14108 EN ISO 14109 EN 14538
Cálcio + Magnésio, máx	mg/kg	5	15553 15556	-	EN ISO 14538
Fósforo, máx.	mg/kg	10	15553	4951	EN ISO 14107 EN ISO 16294
Corrosividade ao cobre, 3h a 50ºC, máx.	-	1	14359	130	EN ISO 2160
Número Cetano	-	Anotar	-	613 6890	EN ISO 5165
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx.	ºC	Tabela ii	14747	6371	EN ISO 116
Índice de acidez, máx.	mg KOH/g	0,5	14448 -	664 -	EN ISO 14104
Glicerol livre, máx.	% massa	0,02	1577 15908 -	6584 -	EN ISO 14105 EN ISO 14106
Glicerol total, máx.	% massa	0,25	15344 15908	6584 -	EN ISO 14105
Monoacilglicerol, máx.	% massa	0,7	15342 15344 1908	6584	EN ISO 14105
Diacilglicerol, máx.	% massa	0,2	15342 15344 15908	6584	EN ISO 14105
Triacilglicerol, máx.	% massa	0,2	15342 15344 15908	6584	EN ISO 14105
Metanol e/ou Etanol, máx.	% massa	0,2	15343	-	EN ISO 14105
Índice de Iodo	g/100g	Anotar	-	-	EN ISO 14111
Estabilidade à oxidação a 110ºC, mín.	h	12	-	-	EN ISO 14112 EN ISO 15751

2.2. Histórico do Biodiesel

Em 1900, em uma exposição em Paris, Rudolf Diesel apresentou ao público – juntamente a companhia francesa Otto, o funcionamento de um motor Diesel utilizando óleo de amendoim como combustível. Rudolf Diesel relata esse acontecimento no último capítulo de seu livro “Combustíveis Líquidos” e, também, que a ideia usar o óleo de amendoim como combustível foi uma iniciativa do governo francês que, nessa época, possuía diversas colônias africanas produtoras desta oleaginosa. Porém, é importante ressaltar que Diesel não desenvolveu o motor – que posteriormente recebeu seu nome – a fim de utilizar óleos vegetais como combustíveis. O motor foi desenvolvido para ser mais eficiente termodinamicamente, ou seja, para que a conversão do calor gerado na combustão em trabalho fosse mais eficiente.

Figura 2.1 – Primeiro Motor Diesel



(Fonte: www.consciencia.net)

A primeira metade do século XX foi caracterizada por um empenho de diversos países europeus, em destaque a Alemanha e a Grã-Bretanha, de tornar suas colônias cada vez mais independentes energeticamente, a partir do uso de óleos vegetais como combustível. Em 1937, na Bélgica, aconteceram os primeiros estudos relacionados a produção de biodiesel, sendo desenvolvida uma patente (patente número 422.877), concedida ao

pesquisador Charles Chavanne da Universidade de Bruxelas, onde o biodiesel foi produzido a partir da transesterificação em meio ácido com óleo de palma.

Durante a segunda metade do século XX, a soma de fatores como: os problemas no abastecimento do petróleo devido a sucessivas tensões geopolíticas em regiões do Oriente Médio, o crescente aumento do impacto ambiental decorrente do uso de combustíveis fósseis e a elevação dos preços destes combustíveis, aumentou o interesse por fontes alternativas de energia. Houve uma interrupção dos estudos após o fim da Segunda Guerra Mundial e, na década de 80, retomam-se as pesquisas referente à produção do biodiesel, como consequência da paralisação do petróleo no Irã. (Gateau et al., 1995; Hanna e Fangrui, 1999; Smith, 1949).

No Brasil, as crises do petróleo das décadas de 70 e 80 motivaram a implantação de programas de incentivo à produção de combustíveis renováveis. A primeira medida ampla criada em âmbito nacional pelo Governo Federal foi o “Programa Nacional do Alcool” (PROALCOOL), com o objetivo de incentivar a produção de etanol por meio da cana-de-açúcar para ser usado puro (E100) ou em mistura com a gasolina. A partir do PROALCOOL, que se tornou o mais importante programa de biomassa do mundo, o Brasil se tornou referência mundial no uso de etanol como combustível (MOREIRA; GOLDEMBERG, 1999). Inicialmente, a proporção de etanol na gasolina era de 5%-95%, respectivamente. Atualmente, essa proporção varia entre 20 a 25% de etanol. O PROOLEO, por outro lado, previa o uso de misturas de até 30% de óleos vegetais em diesel. Em 1983, a primeira patente brasileira que relatava a produção do biodiesel foi depositada. Porém, em 1986, a queda do preço do barril de petróleo causou a redução desses incentivos e o abandono do programa do PROOLEO. (POUSA; SANTOS; SUAREZ, 2007). Apesar disso, o biodiesel permaneceu sendo estudado em diversos centros de pesquisas.

Em 2004 é lançado o Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB) e, assim, retoma-se a produção de biodiesel no Brasil. O PNPB contribuiu de forma significativa para o aumento da produção deste biocombustível, inserindo o Brasil nos maiores produtores do biodiesel no mundo. O programa previa a mistura de 2% de biodiesel ao diesel até 2008, passando para 5% em 2010, 7% em 2014, 9% em 2018. Em 2020, essa porcentagem chegou a 12% e no início de 2021 subiu a 13%. Porém, em setembro do mesmo ano, essa porcentagem passou de 13% a 10% e, segundo o Ministério de Minas e Energia (MME), a redução foi necessária para evitar possíveis impactos no

consumo do álcool e reflexos em setores como o de transporte público e de mercadorias, uma vez que a produção de biodiesel é mais cara que a do diesel e, assim, encarecendo o produto final.

A criação do PNPB foi uma consequência de políticas públicas com propósito de promover inclusão social através do fortalecimento da agricultura familiar, incorporando-a na linha de produção do biodiesel, juntamente à necessidade de promover sustentabilidade e viabilidade econômica nessa indústria, baseado na premissa de reduzir a importação de diesel. O programa tinha a intenção de assegurar a viabilidade econômica, focando na diversificação da matriz energética enquanto estimulava o consumo de combustíveis menos agressivos ao meio ambiente concomitantemente a regulações mandatórias da porcentagem mínima de biodiesel na mistura com o diesel do petróleo por todo o território nacional. Outra iniciativa do programa foi a diversificação de matérias primas além do óleo de soja para a produção do biodiesel.

Uma vez que os principais objetivos do PNPB, quando este foi criado, era promover a inclusão social, o Departamento de Desenvolvimento Agrário estabeleceu o Selo Combustível Social (SCS) através do decreto nº 5297 em dezembro de 2004. Em teoria, o SCS funcionava como uma ferramenta para conceder um selo para produtores de biodiesel que comprassem parte de duas matérias primas de pequenos agricultores, os quais eram membros de cooperativas rurais registradas no Programa Nacional de Fortalecimento da Agricultura Familiar (PRONAF). Com o selo, os produtores de biodiesel ganhavam prioridade para vender seu combustível através de leilões públicos conduzidos pela ANP.

A produção do biodiesel continua a ser principalmente feita a partir da soja e controladas por grandes companhias e detentores de terra, principalmente no Sul, Sudeste e Centro-Oeste brasileiro, onde a cultura da soja já era feita em larga escala. Desse modo, agricultores dessas regiões – principalmente do Sul – estavam mais preparados para se aproveitar do programa do que o público alvo inicial do programa, os pequenos agricultores de áreas menos desenvolvidas – como o Norte e o Nordeste – os quais as matérias primas eram essencialmente derivadas da palma e da mamona. Apesar da intenção do programa ser reverter esse cenário, o SCS é visto como um fracasso por especialistas por diversas razões.

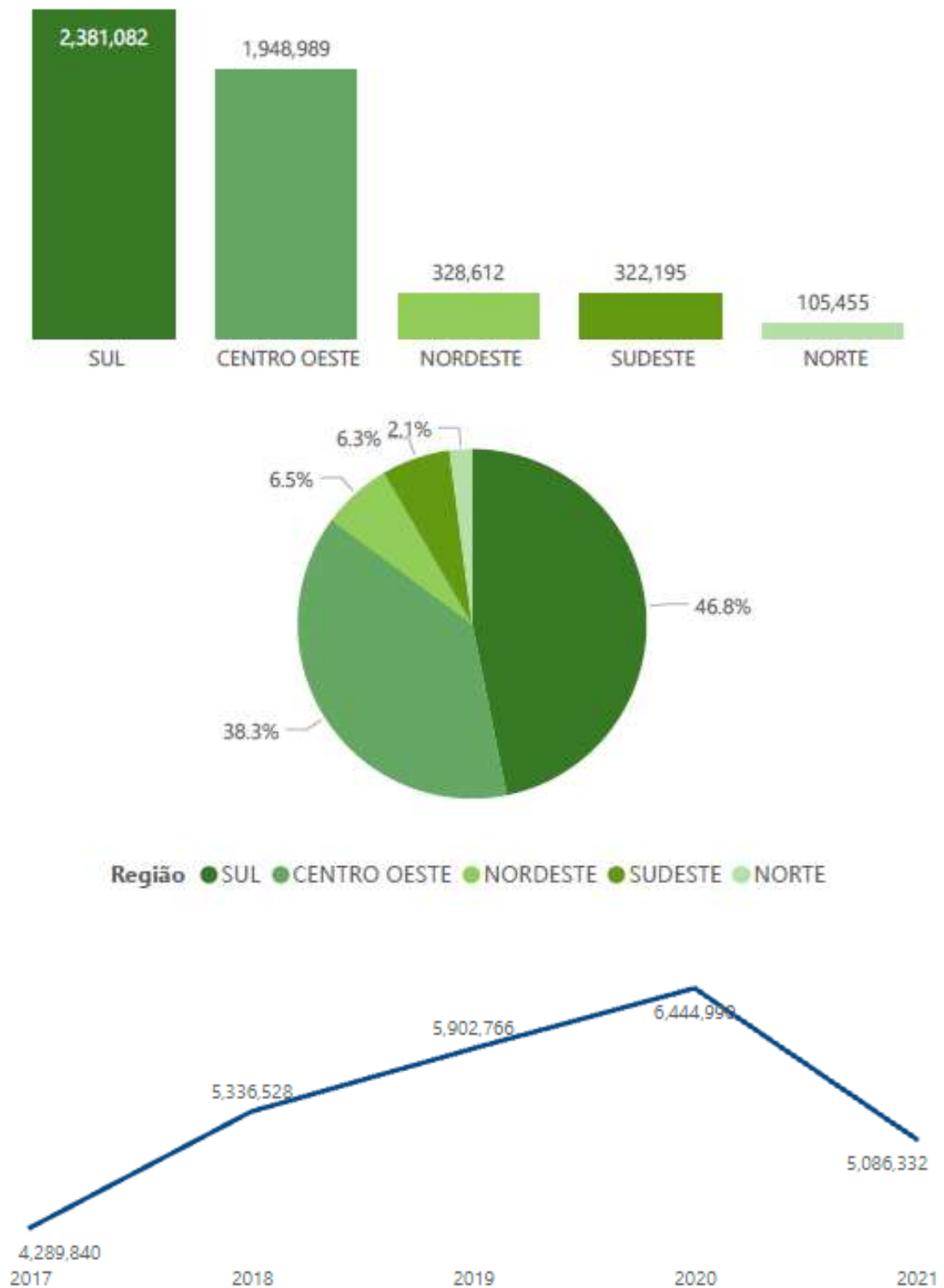
Uma das razões que impediu o SCS de ter sucesso em alcançar seus principais objetivos estabelecidos foi o fato de buscarem alavancar as economias do Norte e do Nordeste a partir da produção de óleo de mamona, planta que é facilmente cultivada em ambas regiões. A produção doméstica de mamona era extremamente baixa e, assim, não era capaz de suprir a demanda do mercado, além da produção do biodiesel a partir do óleo de mamona ser muito mais cara quando comparada a produção a partir do óleo de soja.

Além disso, a maior parte da plantação da mamona era direcionada para suprir a fabricação de lubrificantes e indústrias farmacêutica e cosmética. Outro problema encontrado com o óleo de mamona foram suas propriedades de viscosidade e lubrificação, que estão fora das especificações técnicas requeridas.

Apesar disso, atualmente o Brasil continua a ser líder mundial na produção e uso de bioenergia. Depois dos Estados Unidos, é o 2º maior produtor mundial de biocombustíveis e detém uma participação de 26% na produção global. Ele lidera a Indonésia (7%), a Alemanha (3%) e a China (3%). Em 2020, a produção brasileira de biodiesel aumentou 9%, atingindo um recorde de 6,4 bilhões de litros para atender à crescente demanda interna.

De acordo com o relatório mais atualizado de 2021 da ANP, que contém dados de janeiro a setembro representados na Figura 2, a região Sul é responsável por 46,8% da produção nacional de biodiesel, seguida pelo Centro Oeste (38,3%), Nordeste (6,5%), Sudeste (6,3%) e por fim, Norte (2,1%). No período relatado, o país produziu aproximadamente 5 milhões de m³ de biodiesel e, apesar de ainda faltar a produção dos meses de outubro, novembro e dezembro, é provável que a produção de 2020 (6,4 milhões de m³), como consequência da diminuição da quantidade mínima de biodiesel na mistura com diesel (de 13% para 10%).

Figura 2.2 – Gráficos de produção do biodiesel no Brasil



Fonte: ANP

2.3. Contexto atual do Biodiesel globalmente

Em 2020 o relatório do Renewable Energy Policy Network for the 21st Century (REN21), que é o órgão responsável por emitir anualmente os Relatórios de Status Global das Energias Renováveis, relatou que biocombustíveis -principalmente etanol e biodiesel – provém 3.1% da energia utilizada para transporte mundialmente. A produção global de biocombustíveis caiu 5% no ano de 2020 como consequência do impacto da pandemia de COVID-19 e da demanda geral de energia para transporte. Enquanto a produção de etanol diminuiu em volta de 8% no contexto global, a produção de biodiesel aumentou ligeiramente – de 46,5 a 46,8 bilhões de litros – para atender o aumento da porcentagem da mistura diesel/biodiesel na Indonésia, maior produtor mundial de biodiesel atualmente, e no Brasil, assim como o aumento da demanda nos Estados Unidos.

Medidas governamentais exigindo a obrigatoriedade da mistura de biocombustíveis com combustíveis fósseis permanecem como principal incentivo para utilização de energia renovável de maneira mais ampla no transporte rodoviário. Em 2020, foram relatados 65 países que incorporam estes mandatos, apresentados na Figura 3, juntamente com o as características das misturas. O Brasil aumentou sua porcentagem mínima de biodiesel de 11 a 12% (porém, como consequência da pandemia, reduziu temporariamente para 10% em 2021), enquanto a Indonésia aumentou seu percentual mínimo de 20 para 30%.

Figura 2.3 – Mapa da quantidade de mandatos sobre a mistura de biocombustível global



Em relação a distribuição da produção mundial do biodiesel, o relatório apresenta que 11 países são responsáveis por 80% da produção, sendo a Indonésia a maior produtora (17% da produção global), seguida pelos Estados Unidos (14,4%), Brasil (13,7%), Alemanha (7,4%), França (5,0%) e Holanda (4,6%).

2.4. Materiais primas para produção do biodiesel no Brasil

Os óleos vegetais, as gorduras animais e os óleos residuais são as principais fontes de triglicerídeos para a produção de biodiesel. A seleção da matéria prima a ser utilizada na produção do biocombustível é baseada na economia e na garantia da qualidade do produto.

Um fator significativo para a escolha da matéria prima está relacionado às propriedades de fluxo do biodiesel a baixas temperaturas. Matérias-primas que contêm alto teor de ácido graxos saturados apresentam problemas de solidificação em temperaturas baixas que, conseqüentemente, podem causar entupimento dos filtros de óleo e do sistema de injeção em motores diante uma queda brusca de temperatura. Este problema também é encontrado no diesel puro pela presença de materiais parafínicos em sua composição, sendo que esse efeito pode ser minimizado com o uso de aditivos tanto para o diesel, quanto o biodiesel e a mistura de ambos. A Tabela 2 mostra a composição química de diversos de óleos vegetais quanto a ácidos graxos

Óleos vegetais e óleos residuais são líquidos em temperatura ambiente, enquanto gorduras animais são sólidas ou com aspecto gelatinoso – como o sebo bovino.

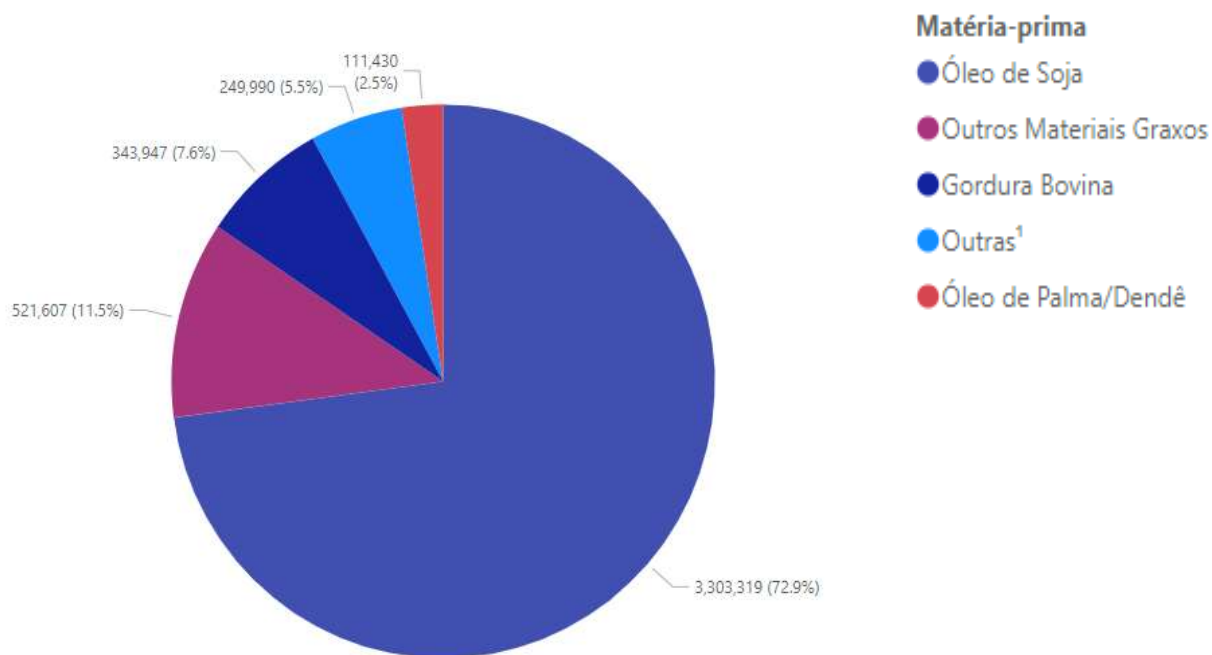
Tabela 2.2 - Composição química em ácidos graxos de óleos vegetais

Ácido graxo	Óleo vegetal								
	Soja	Milho	Algodão	Uva	Oliva	Amendoim	Palma	Cacau	Girassol
C12:0 Láurico	0,1	-	-	-	-	-	-	-	-
C14:0 Mirístico	0,2	0,2	0,8	0,0	0,0	0,0	0,9	0,1	0,1
C16:0 Palmítico	11,0	13,0	27,3	7,0	10,2	12,5	43,7	0,1	5,5
C16:1 Palmitoléico	0,2	0,0	0,8	0,1	0,7	0,0	0,1	0,3	0,1
C17:0 Heptadecanóico	-	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0
C18:0 Esteárico	4,2	2,5	2,0	3,0	2,5	2,5	4,5	44,6	4,7
C18:1 Oléico	21,8	30,5	18,3	22,1	78,1	37,9	39,8	48,1	19,5
C18:2 Linoléico	53,3	52,1	50,5	67,2	7,1	41,3	10,5	4,9	68,5
C18:3 Linolênico	7,5	1,0	0,0	0,5	0,6	0,3	0,3	0,1	0,1
C20:0 Araquídico	0,3	0,5	0,3	0,1	0,5	0,5	0,2	1,5	0,3
C20:1 Gadoléico	0,2	0,2	0,0	0,0	0,3	0,7	0,0	0,1	0,1
C22:0 Behênico	0,5	0,0	0,0	0,0	0,0	2,5	0,0	0,1	0,9
C22:1 Erúcido	0,3	0,0	0,0	0,0	0,0	1,0	0,0	0,0	0,0
C24:0 Lignocérico	0,4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,8	0,0	0,0	0,2

Fonte: *Handbook of Vegetable Oils and Fats*, 2a. Ed., AarhusKarlshamn AB: Sweden, 2007.

Atualmente, as principais matérias primas utilizadas na produção do biodiesel segundo a ANP – representadas na figura 4 – são o óleo de soja e a gordura bovina. Os óleos vegetais, apesar de possuírem um bom rendimento para a produção do biodiesel, competem como matéria prima para outras indústrias – principalmente a alimentícia.

Figura 2.4 – Matérias Primas utilizadas para a produção do biodiesel no Brasil



Fonte: ANP

2.4.1. Óleos vegetais

2.4.1.1. Óleo de Palma

Palma é uma oleaginosa com grande potencial de produção de óleo por hectare – até 10 vezes maior que o da soja. Por outro lado, o uso do óleo de palma para o biodiesel é menos lucrativo do que o uso deste na indústria alimentícia. Além disso, o cultivo desta palmeira não tem capacidade de alcançar a demanda nacional para a produção de biodiesel, uma vez que a tecnologia atual não está desenvolvida a este ponto, levando em consideração o processo de plantação, a adaptabilidade em diversas regiões do Brasil e a tecnologia desenvolvida para colheita e extração do óleo. Outro ponto a ser considerado é que esta matéria prima tem pouco valor comercial para o biodiesel, então é necessário

que a plantação seja perto das unidades de produção a fim de diminuir o preço do transporte.

O uso da palma como matéria prima apresenta outros problemas, como o tempo entre a colheita e o processamento para uso, que deve ser no máximo 48h para evitar rancificação, a possibilidade de solidificação do biodiesel produzido a partir do óleo de palma nas temperaturas baixas do Sul e Sudeste do Brasil – o que restringe seu uso para as regiões mais quentes do país, como o Norte e o Nordeste. Porém, nessas regiões, identifica-se uma má distribuição de terras, infraestrutura precária, as áreas produtoras ficam longe do mercado consumidor e a colheita de palma nestas regiões é feita manualmente, com mão de obra escassa e pouco qualificada.

2.4.1.2. Óleo de Mamona

A mamona possui um alto teor de óleo, chegando a ser quase três vezes maior que o da soja. Porém, o rendimento de tonelada por hectare ou de litro de óleo por hectare é baixo, além de seu cultivo ter alto custo se comparado com o da soja. A produtividade dessa semente é baixa na região do Nordeste – que é a principal – e seu ciclo de produção é relativamente longo.

Apesar de não ser utilizada na indústria alimentícia e, assim, não competir com esse mercado, suas propriedades físicas, como viscosidade e densidade, estão acima das recomendadas pelas normas da ANP. Ademais, não existem pesquisas sobre a produção do biodiesel a partir da mamona o suficiente de maneira a tornar a produção viável em escala industrial.

2.4.1.3. Óleo de Girassol

A semente de girassol possui teor de óleo de 40% em massa, o que é considerado um bom rendimento. Porém, as características nutritivas do óleo de girassol impedem que sua produção seja voltada para a indústria energética

2.4.1.4. Óleo de Soja

Atualmente, a soja é a principal matéria prima utilizada para a produção de biodiesel no Brasil, representando mais de 70% da produção total nacional. A soja é produzida

principalmente para a indústria alimentícia como fonte de proteína, desde matéria prima para produção de ração de galinhas, porcos e gado que são confinados para a produção de carne, ovos e leite – os quais tem sua demanda global cada vez maior. Como consequência, a cadeia de produção é altamente dinâmica, contando com tecnologias de ponta e modelos de cultivo tradicionais adaptados para produzir com a mesma efetividade por todo o território nacional. Além disso, a soja é uma commodity fácil de vender em virtude da presença de poucos produtores mundiais – ou seja, um número limitado de fornecedores para um número grande de compradores.

2.4.1.5. Óleo de Algodão

Entre os óleos vegetais, o óleo de algodão é o terceiro mais utilizado para produzir biodiesel. O custo de produção do óleo de algodão é ainda menor que o do óleo de soja. Por outro lado, o primeiro não é considerado tão puro quanto o segundo e, assim, precisa de pré-tratamento específico, o que acaba aumentando o custo de utilização. Além disso, por ser uma planta rica em fibras, possui mais de 400 aplicações industriais, incluindo as da indústria têxtil.

2.4.2. Gordura animal

2.4.2.1. Sebo Bovino

A gordura bovina, ou sebo bovino, é a segunda matéria prima mais utilizada para a produção de biodiesel no Brasil, principalmente devido a sua alta produção na região Sudeste. Aproximadamente metade do sebo produzido anualmente pela indústria pecuária nacional é destinada para a produção de biodiesel, sendo que o restante é destinado a produção de cosméticos, tintas e vernizes, limpeza e higiene, fabricação de rações animais, dentre outras. Por ter uma estrutura parecida com a de óleos vegetais, a produção de biodiesel a partir da gordura animal é realizada sem maiores dificuldades. Uma vantagem de usar o sebo bovino está relacionada a utilizar o que antes era descartado como resíduo da indústria pecuária – e muitas vezes de maneira inapropriada – como fonte de produção de um biocombustível.

2.4.3. Óleo residuais

2.4.3.1. Óleo residual de cozinha

Os óleos e gorduras residuais de uso industrial, comercial ou doméstico podem ser reciclados e utilizados como matéria prima para a produção de biodiesel. A grande vantagem de usar esse tipo de matéria prima está relacionada ao grande impacto ambiental resultante do descarte incorreto desses óleos – considerando que mais de 80% é consumido domesticamente e descartados no sistema de esgoto, poluindo a água e, conseqüentemente, rios, aquíferos e o próprio solos. Assim, destinando esses óleos para a produção do biodiesel torna-se uma alternativa muito atrativa.

2.5. Armazenamento do biodiesel do Brasil

Em relação ao reservatório, o armazenamento deve ser feito em tanques que minimizem o contato do biodiesel com ambos o ar e a água. O contato com ar favorece a oxidação do biocombustível, levando à formação de depósitos nos equipamentos de injeção dos motores e também ao aumento do consumo de combustíveis nestes. A presença da água pode favorecer a degradação do biodiesel através do crescimento de microrganismos, reduzir a capacidade energética do combustível e pode ocasionar a formação de cristais de gelo em baixas temperaturas.

De acordo com um folheto publicado pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), o qual descreve os procedimentos de armazenamento do biodiesel, o período máximo de estocagem do combustível é de um mês, para não ocorrer a deterioração do biodiesel. Se o tempo de armazenamento ultrapassar este máximo, é necessário que seja submetido novamente a testes que certifiquem a qualidade do produto antes dele ser comercializado.

3. PROCESSOS DE PRODUÇÃO DO BIODIESEL

Existem diversos processos de produção do biodiesel e investe-se cada vez mais na pesquisa de novas tecnologias, ou aprimoramento das atuais. Nesta seção, serão comentados os processos mais dominantes, como a mistura ou diluição direta, a microemulsão, a pirólise e a transesterificação de óleos.

3.1. Mistura e uso direto de óleos

O uso de óleos vegetais como um combustível existe desde o início do século XX, sendo seu primeiro registro o uso de óleo de amendoim no motor diesel, mas sendo estudado extensivamente apenas nas últimas décadas. Porém, a utilização direta de óleos vegetais é problemática, principalmente em função da alta viscosidade, da composição ácida, da quantidade de ácidos graxos livres, da oxidação e da polimerização durante o armazenamento e combustão, da espessura de óleo lubrificante e da porcentagem de resíduos de carbono. Os óleos vegetais podem ser misturados ou diluídos diretamente com o diesel, solventes ou etanol, resultando na redução da viscosidade e da densidade dos óleos crus.

A aplicação de óleos vegetais em motores diesel requer modificações nestes, como a troca dos materiais utilizados para confeccionar a tubulação e a injeção, além dos custos de manutenção e a possibilidade de o motor não funcionar serem maiores.

3.2. Microemulsão de óleos

A microemulsão, ou co-solvência, é definida como a dispersão de água, óleo e surfactante que é um sistema isotrópico e termodinamicamente estável com diâmetro de domínio disperso variando entre 1 a 100 nm, normalmente entre 10 a 40 nm.

Os componentes de uma microemulsão de biodiesel incluem diesel, óleo vegetal, álcool, um surfactante e um melhorador do número de cetano. Álcoois como etanol e metanol são utilizados como aditivos para reduzir a viscosidade, álcoois de cadeia maior são usados como surfactantes e nitratos de alquila são utilizados como melhoradores do número de cetano.

Uma das propriedades que impedem o óleo vegetal cru de ser usado diretamente como combustível é a sua viscosidade. A formação de microemulsão é uma das potenciais soluções para resolver o problema da viscosidade do óleo vegetal. Porém, o uso contínuo de combustível microemulsificado em motores causa problemas como falhas na injeção, formação de resíduos de carbono e combustão incompleta.

3.3. Pirólise de óleos

Pirólise é a transformação química causada pela aplicação de energia térmica na ausência de ar ou oxigênio, ou pela aplicação de calor na presença de um catalisador,

resultando na clivagem química e na formação de uma variedade de pequenas moléculas. A pirólise ocorre numa faixa de temperatura de 400 a 600°C.

A conversão de óleos vegetais e gorduras animais compostas principalmente de triglicerídeos por craqueamento térmico representa uma tecnologia promissora para a produção de biodiesel, especialmente em áreas onde a indústria de hidrotratamento já é bem estabelecida, uma vez que essa tecnologia é bem similar à de refinamento de petróleo convencional. As propriedades de líquido do biocombustível produzido a partir da decomposição térmica do óleo vegetal são próximas as dos combustíveis diesel, sendo que diversas pesquisas reportaram que o produto da pirólise de triglicerídeos é adequado para uso em motores diesel.

Este processo produz gases, bio-óleo, e até carvão dependendo da taxa da pirólise. Em relação às condições de operação, o processo de pirólise pode ser dividido em três subcategorias: pirólise convencional, pirólise rápida e pirólise flash. A pirólise convencional ocorre em temperaturas entre 400 a 500°C, com tempo de residência de 5 a 30 minutos, taxa de aquecimento baixa, de até 10°C/s e tem principais produtos gases, carvão e bio-óleo. Já a pirólise rápida, a qual é usada para a produção de bio-óleo, opera em temperaturas entre 400 a 650°C, com tempo de residência de 0,5 a 2 segundos, taxa de aquecimento alta, chegando a 100°C/s e tem principais produtos o bio-óleo, gases e carvão. Por último, a pirólise flash ocorre em temperaturas entre 700 a 1000°C, com tempo de residência menores que 0,5 segundos, taxa de aquecimento baixa, de até 10°C/s e tem principais produtos gases e bio-óleo.

A pirólise tem como vantagem seu produto apresentar viscosidade, ponto de fulgor e ponto de fluidez mais baixos que o do diesel do petróleo e valores caloríficos equivalentes, independente da matéria prima utilizada. Além disso, o número de cetano do pirolisado é menor. De acordo com esta análise, os óleos vegetais pirolisados apresentam teor de enxofre, água e sedimentos aceitáveis, assim como sua corrosividade. Por outro lado, a quantidade de cinzas, de carbono residual e o ponto de fluidez apresentam-se inaceitáveis.

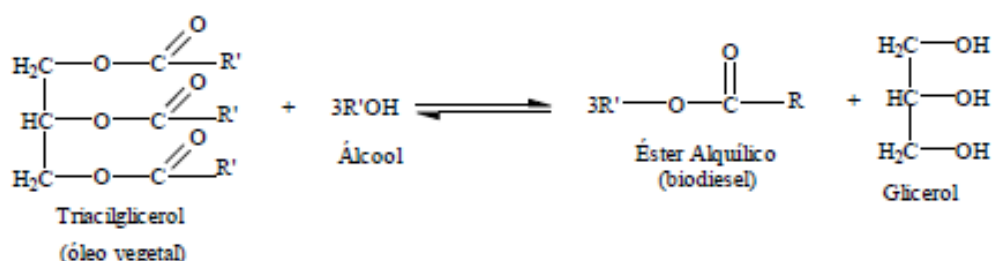
Uma desvantagem deste processo está relacionada ao custo de um equipamento de craqueamento térmico e pirólise. Outra desvantagem da pirólise é a necessidade de um equipamento de destilação para a separação de várias frações. Além disso, a remoção do

oxigênio durante o processamento térmico remove qualquer benefício ambiental de usar um combustível oxigenado, o qual está relacionado a queima completa do combustível.

3.4. Transesterificação de óleos

Atualmente, a tecnologia de produção de biodiesel mais comum é a transesterificação de óleos (triglicerídeos) com álcool que tem como produto principal o biodiesel e como subproduto o glicerol. A figura 5 apresenta uma ilustração básica da reação de transesterificação.

Figura 3.1: Reação de Transesterificação



Fonte: Kanda (2015)

Usualmente, a transesterificação é uma reação reversível, sendo que ela ocorre essencialmente pela mistura dos reagentes sob calor e/ou pressão. Porém, se algum catalisador for adicionado à reação, ela será acelerada. As variáveis operacionais mais relevantes para a transesterificação, também chamada de alcoólise, são a temperatura, tempo e pressão da reação, proporção de álcool e óleo, intensidade de mistura, tipo de matéria prima e também a presença, o tipo e a concentração de catalisador.

O processo de transesterificação pode ser classificado como catalítico e não catalítico. A produção não catalítica utiliza álcool em condições supercríticas. A transesterificação catalítica pode utilizar catalisador homogêneo ou heterogêneo, sendo esses ácidos ou básicos, ou também biocatalisadores.

3.4.1. Produção catalítica

A transesterificação dos óleos vegetais pode ser feita pelo processo de aquecimento destes na presença de álcool e um catalisador, sendo que os catalisadores utilizados na produção do biodiesel são divididos em três grandes categorias: biocatalisadores, catalisadores homogêneos e catalisadores heterogêneos. O catalisador é classificado

como homogêneo se sua fase é a mesma dos reagentes (líquida), enquanto os heterogêneos apresentam fases que diferem a dos reagentes.

Em métodos catalíticos, a seleção do catalisador é um parâmetro importante, uma vez que reflete diretamente no custo, velocidade e eficiência da produção. Atualmente, o método mais utilizado para a produção do biodiesel é a transesterificação na presença de catalisador homogêneo básico. Para selecionar o catalisador, é necessário considerar a quantidade de ácidos graxos livres no óleo que será utilizado como matéria prima. Para óleos com altas quantidades de ácidos graxos livres, utiliza-se a esterificação na presença de catalisador ácido, seguido da transesterificação, enquanto para quantidades menores de ácidos graxos livre, a transesterificação com catalisadores básicos obtém uma conversão melhor em tempo relativamente curto.

3.4.1.1. Transesterificação biocatalítica

As lipases são biocatalisadores empregados em processos enzimáticos, cuja função é liberar ácidos graxos livres, diacilgliceróis, monoacilgliceróis e glicerol livre a partir do processo de hidrólise de gorduras e óleos. Além disso, as lipases podem atuar como catalisadores de reações de acidólise, aminólise, transesterificação (alcoólise), esterificação e interesterificação. Essas enzimas estão presentes em organismos como animais, plantas, fungos e bactérias, onde sua função chave é auxiliar na biodegradação de lipídeos.

Comparando com catalisadores clássicos, os biocatalisadores apresentam como vantagem a especificidade, a regioseletividade e a enantioseletividade, resultando em um número reduzido de subprodutos e resíduos, diminuindo o preço do tratamento destes, além das condições das reações de temperatura e pressão se apresentarem moderadas.

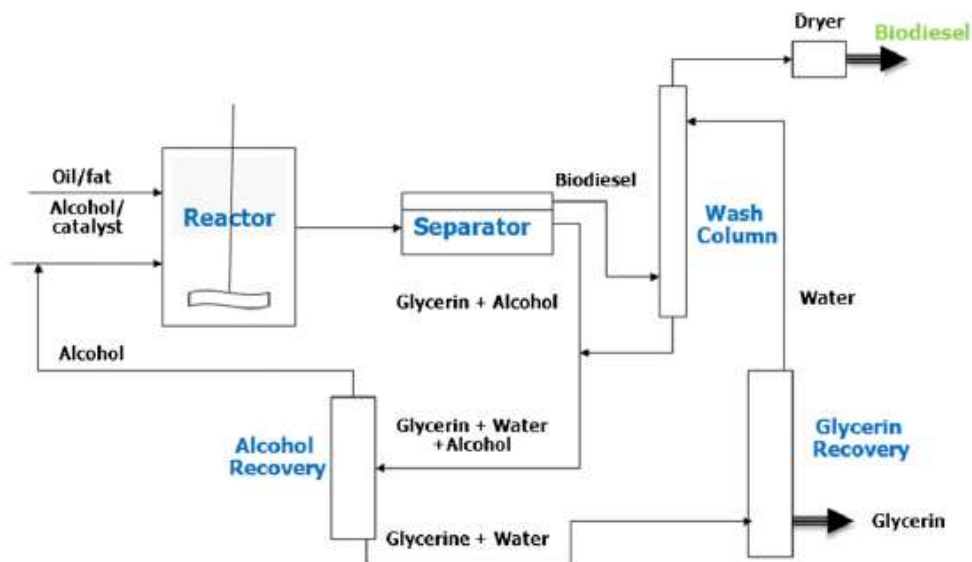
A utilização das lipases vem aumentando devido ao seu alto poder catalítico em diversos campos de aplicação, empregados em diferentes segmentos industriais, tais quais a alimentícia, produtos de limpeza, farmacológicas, agroquímica e oleoquímica. Atualmente, o processo de produção comercial do biodiesel é realizado por via química, mas a rota enzimática tem sido cada vez mais pesquisada. Os maiores empecilhos para a utilização dos biocatalisadores para a produção do biodiesel em escala industrial são essencialmente econômicos, e entende-se que o processo enzimático poderá apresentar vantagens muito interessantes em relação ao químico quando essas barreiras forem superadas através da otimização e rentabilização desse processo. Um dos motivos que

aumenta o custo de produção a partir das lipases está associado ao alto custo da tecnologia de isolamento e purificação das lipases, principalmente de origens animais e microbianas.

3.4.1.2. Transesterificação na presença de catalisador homogêneo

Catalisadores homogêneos são divididos em duas categorias: básicos ou ácidos. A transesterificação homogênea, principalmente a básica, necessita de matérias primas com alta pureza, além de um processo após a reação para separar o catalisador, o subproduto e o produto no fim do processo. Estas características influenciam no aumento do preço de custo do biodiesel. Um diagrama geral do processo de transesterificação na presença de catalisador homogêneo está representado na Figura 6.

Figura 3.2 – Diagrama geral do processo de transesterificação na presença de catalisador homogêneo.



Fonte: A. Abbaszaadef et al./ Energy Conversion and Managment 63 (2012)

3.4.1.2.1. Transesterificação na presença de catalisador homogêneo ácido

A transesterificação na presença de catalisador homogêneo ácido foi o primeiro método utilizado para produzir biodiesel a partir do óleo de palma, usando etanol e ácido sulfúrico.

Esse método se destaca por apresentar viabilidade econômica na produção biodiesel a partir de óleos virgens ou gorduras com alta quantidade de ácidos graxos livres, principalmente se for utilizado matérias primas de baixo custo. Porém, a reação catalítica

ácida requer tempo de reação mais longo e temperatura mais alta em comparação com a reação catalítica básica.

A transesterificação na presença de catalisador homogêneo ácido começa com a mistura do óleo diretamente com o álcool acidificado, sendo que a separação e a transesterificação ocorrem em uma única etapa, com o álcool agindo como solvente e também como reagente da esterificação. Os ácidos mais utilizados como catalisadores são o ácido sulfúrico, ácido clorídrico e ácido sulfônico.

A reação de transesterificação na presença de catalisador homogêneo ácido precisa ser realizada na ausência de água a fim de evitar a formação competitiva de ácidos carboxílicos, reduzindo o rendimento dos ésteres alquílicos.

Como a transesterificação é uma reação de equilíbrio, o uso de álcool em excesso tem como resultado reduções significantes no tempo de reação para alcançar a conversão total do óleo para o éster alquílico. Além disso, a temperatura e a quantidade de catalisador ácido também afetam a taxa de transesterificação e o rendimento da reação. Porém, existe um valor ótimo de quantidade de álcool e, se ultrapassado, pode causar custos extras no processo de separação do biodiesel e do glicerol.

Uma das vantagens da transesterificação na presença de catalisador homogêneo ácido em relação à reação com catalisador básico é sua baixa suscetibilidade à presença de ácidos graxos livres na matéria prima. Contudo, a alternativa ácida é particularmente sensível a concentrações de água. Foi relatado que uma concentração de 0,1% em massa de água na mistura da reação foi capaz de afetar o rendimento na produção do biodiesel num processo de transesterificação a partir de óleo vegetal e metanol, com a reação quase inibida em concentrações de 5% em massa. Outras desvantagens da transesterificação na presença de catalisador ácido são a corrosão de equipamentos, a produção de mais resíduos por conta da neutralização, a dificuldade de reciclar, a formação de subprodutos, temperatura de reação mais alta, tempo de reação mais longo, taxa de reação relativamente baixa, fraca atividade catalítica e a complexidade do processo.

3.4.1.2.2. Transesterificação na presença de catalisador homogêneo básico

A transesterificação na presença de catalisador básico consiste na reação de um triglicerídeo (óleo ou gordura), na presença de um catalisador básico como: óxidos e

hidróxidos metálicos básicos e carbonatos de sódio ou potássio, formando biodiesel e glicerol.

A transesterificação por catálise básica é muito mais rápida do que a por catálise ácida e é menos corrosiva para equipamentos industriais. Além disso, suas condições de operação são moderadas, uma alta conversão pode ser alcançada em tempos pequenos, a atividade catalítica é alta e o processo é bem estabelecido, sendo amplamente econômico e disponível. Deste modo, esse processo é o mais utilizado atualmente para produzir biodiesel.

A presença de água e grandes quantidades de ácidos graxos livres na matéria prima aumentam um processo secundário de saponificação do óleo e, conseqüentemente, uma reação incompleta de transesterificação, formação de emulsão e dificuldade de separação do glicerol (subproduto).

A maior desvantagem conseqüente da reação de saponificação é o consumo do catalisador e o aumento da dificuldade do processo de separação. Além disso, a formação de água no produto também pode inibir a reação. Neste caso, a água gerada ou a partir do óleo vegetal, ou formado durante a saponificação, irá hidrolisar os triglicerídeos para formar mais ácidos graxos.

Geralmente, catalisadores básicos manifestam atividade catalítica muito mais alta que catalisadores ácidos nas reações de transesterificação, mas são seletivamente adequados para derivar biodiesel apenas de óleos refinados com baixo teor de ácidos graxos livres, usualmente menores que 0,5%. Este fator limita o processo ao uso de óleos de melhor qualidade.

A eficiência da produção do biodiesel usando transesterificação na presença de catalisador básico não só depende da qualidade da matéria prima, mas também razão molar de álcool, temperatura de reação, taxa de mistura, tempo de reação, tipo e concentração do catalisador e do tipo de álcool usado.

Apesar de, em teoria, a razão molar de álcool (geralmente metanol) para óleo é de 3:1, para a reação direta alcançar uma conversão mais alta, a concentração de metanol precisa ser aumentada, uma vez que quantidades mais baixas de metanol resultam em reação direta mais lenta e menor rendimento. Por outro lado, a concentração de metanol acima da ótima interfere com o processo de separação da glicerina por aumentar a solubilidade da mistura. A glicerina remanescente na solução desloca o equilíbrio para a esquerda,

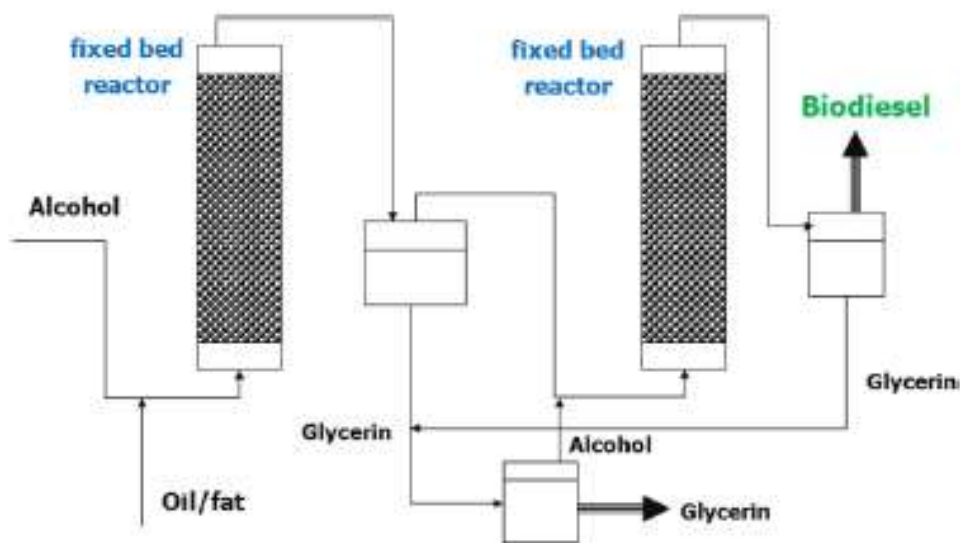
resultando na diminuição do rendimento da produção dos ésteres. Isto ocorre uma vez que o metanol, com um grupo hidroxila polar, podem agir como emulsificantes.

Hidróxido de sódio, hidróxido de potássio e metóxido de sódio são os catalisadores utilizados usualmente nas transesterificações. O hidróxido de sódio é o que se destaca por conta da sua atividade catalítica intermediária e custos muito mais baixos.

3.4.1.3. Transesterificação na presença de catalisador heterogêneo

Catalisadores heterogêneos agem em uma fase diferente da fase dos reagentes. Desse modo, tem-se como vantagem a facilidade da separação e reuso dos catalisadores, simplificando o processo e diminuindo o custo da produção do biodiesel em relação ao uso de catalisadores homogêneos. Além disso, também há a possibilidade de implementar um processo contínuo a partir de um reator de leito fixo. A figura 7 apresenta um diagrama esquemático de um processo de transesterificação na presença de catalisador heterogêneo.

Figura 3.3 - Diagrama geral do processo de transesterificação na presença de catalisador heterogêneo.



Fonte: A. Abbaszaadef et al./ Energy Conversion and Managment 63 (2012)

Em comparação a transesterificação na presença de catalisador homogêneo, o processo com catalisador heterogêneo pode tolerar condições de reação extremas, como uma variação de temperatura entre 70 a 200°C e alcançar mais de 95% de rendimento usando catalisadores como MgO, CaO e TiO₂.

De acordo com um estudo realizado por Kiss et al. referente ao custo e aspectos ambientais das transesterificações com catalisadores heterogêneos comparado à transesterificação com catalisadores homogêneos em plantas de produção de biodiesel em larga escala, o processo heterogêneo demonstra vantagens em relação a um maior rendimento de biodiesel, maior pureza da glicerina, assim como custos menores de catalisadores e manutenção. Por outro lado, o consumo de energia e seus custos associados são maiores no processo com catalisador heterogêneo. O estudo relatou que o a produção a partir de catalisadores heterogêneos poderia competir com a de catalisadores homogêneos se o custo de utilidades fosse menor (abaixo de US\$85 por tonelada de biodiesel produzido).

3.4.1.3.1. Transesterificação na presença de catalisador heterogêneo sólido e básico

A maioria dos catalisadores sólidos heterogêneos são bases ou óxidos básicos revestidos sobre uma grande área de superfície. Catalisadores sólidos básicos são mais ativos que catalisadores sólidos ácidos. O uso de catalisadores sólidos básicos em sistemas de reatores de leito fixo promove uma separação mais fácil entre o catalisador e o produto transesterificado. Além disso, este catalisador ativa-se, na transesterificação, numa temperatura próxima à de evaporação do metanol.

Óxidos de metal do grupo 2 são básicos e possuem solubilidade limitada em meio polar. Esses óxidos de metal, principalmente o CaO e MgO, são baratos e facilmente disponíveis. Por outro lado, o CaO lixivia na mistura de ração, então seria necessário fazer lavagem com água para remover íons metálicos do biodiesel e, assim, a vantagem de usar um catalisador heterogêneo seria perdida. CaO é amplamente utilizado como um catalisador sólido básico por apresentar diversas vantagens, como vida útil longa, alta atividade, menor solubilidade em metanol e requer condições moderadas de reação. Além disso, a velocidade de reação é devagar na produção do biodiesel.

3.4.1.3.2. Transesterificação na presença de catalisador heterogêneo sólido e ácido

Apesar da atividade menor, catalisadores heterogêneos sólidos e ácidos têm sido utilizado em muitos processos industriais por conter uma variedade de polos ácidos com diferentes níveis de acidez Bronsted ou Lewis em comparação com os catalisadores

ácidos homogêneos. O uso de catalisadores sólidos ácidos apresenta como vantagem: insensibilidade em relação a ácidos graxos livres, transesterificação e esterificação simultâneas, eliminação do processo de purificação do biodiesel, separação simples do catalisador e dos produtos da reação e redução do problema de corrosão, apesar da presença do ácido.

Os catalisadores ácidos heterogêneos utilizados para produção do biodiesel a partir da transesterificação devido a presença de força suficiente em sites ácidos são Nafion-NR50, zircônia sulfatada e zircônia tungstatada. Entre estes, o Nafion demonstrou mais alta seletividade para a produção de éster de metil e glicerol por conta da sua força ácida. Por outro lado, o Nafion apresenta como desvantagem seu alto custo e baixa atividade em comparação com ácidos líquidos.

3.4.2. Produção não catalítica

A produção de biodiesel a partir da transesterificação catalítica envolve diversos processos, como a purificação dos ésteres, separação e recuperação de reagentes que não reagiram e catalisadores. Estas etapas tornam a produção do biodiesel complexa, motivando então a busca por meios alternativos não catalíticos, como a transesterificação em álcool supercrítico.

3.4.2.1. Transesterificação em álcool supercrítico

A transesterificação em álcool supercrítico é um método que substitui os catalisadores por condições críticas de reação, como alta pressão e temperatura. A reação é rápida, atingindo 95% de reação nos primeiros 10 minutos em temperaturas entre 250 a 400°C. A transesterificação de triglicérides com metanol, etanol, propanol ou butanol supercríticos é vista como o processo mais promissor atualmente.

Nas condições supercríticas, o óleo e o álcool – que são imiscíveis em temperatura ambiente – formam um fluido homogêneo, como consequência da redução da solubilidade dos álcoois perto da sua temperatura super crítica e na redução da constante dielétrica, uma vez que não há limitação de transferência de massa nessas condições.

O processo supercrítico tem como vantagem frente aos processos catalíticos não precisar das etapas do processo de separação dos catalisadores e das impurezas saponificadas, além de ter um tempo de processo muito menor e consumir menos energia.

Por outro lado, não é uma tecnologia utilizada amplamente por conta dos altos custos operacionais relacionados as condições supercríticas.

4. PROPOSTA

Levando em consideração a utilização e desenvolvimento mais amplo do processo de transesterificação para a produção do biodiesel, nessa proposta escolheu-se focar nessa tecnologia.

Como produtores de etanol e detentores de uma vasta gama de oleaginosas que podem ser usados como matéria prima para produção do biodiesel, o Brasil pode investir na substituição do metanol pelo etanol como álcool na esterificação. Atualmente, o metanol é o álcool mais utilizado para a produção de biodiesel a partir da transesterificação e, sendo um álcool proveniente de combustíveis fósseis, o biodiesel por ele produzido é apenas 90% renovável, enquanto o etanol, produzido a partir da fermentação da cana-de-açúcar, confere ao biodiesel produzido um caráter totalmente renovável. A crescente escassez de recursos fósseis para a produção de metanol pode impulsionar as vantagens relativas ao custo do etanol.

Além disso, o etanol é um fluido mais seguro de ser manuseado e produz vapores muito menos tóxicos em comparação ao metanol, os quais são passíveis de inalação. Por outro lado, o etanol favorece a presença de emulsões no meio reacional, apresenta dificuldade de ser recuperado e, em conjunto com água, forma uma mistura azeotrópica.

Em comparação ao etanol, o metanol possui um menor tamanho de molécula, facilitando a reação com as três cadeias do triacilglicerol de maneira simultânea, e, conseqüentemente, reduzindo as concentrações de intermediários, como mono e diacilgliceróis. A presença de grupos hidroxila polares nesses intermediários, em conjunto com grupos apolares de longa cadeia, contribuem para a formação de emulsões. Assim, no caso da metanólise, as emulsões se quebram rápida e facilmente, formando uma camada inferior rica em glicerol e uma camada superior rica em ésteres metílicos. No caso da etanólise, essas emulsões são mais estáveis, e a etapa de purificação dos ésteres se torna mais difícil.

Assim, entende-se que uma das maiores dificuldades em se produzir biodiesel etílico está relacionada à complexidade do processo de purificação. Existem estudos acerca de

possíveis métodos de purificação, como a decantação seguida de lavagem com água, a utilização de membranas cerâmicas e a centrifugação com adição de água.

Porém, entende-se que para a substituição efetiva do metanol pelo etanol, é essencial o investimento em pesquisas focando na etapa de purificação. Outro ponto relevante é desenvolver estudos relacionados a valorização do glicerol, a fim de aumentar o valor agregado ao subproduto.

5. CONCLUSÕES

Conclui-se, a partir desta revisão, que a transesterificação se destaca como a mais viável para a produção de biodiesel e que utilização do metanol ainda é a mais empregada na produção do biodiesel, mas que o uso de etanol, propanol e butanol também são frequentes. A seleção do processo de transesterificação depende do teor de ácidos graxos livres e quantidade de água das matérias primas, além do custo e da complexidade dos processos.

Entre todos os métodos atuais de transesterificação, a catálise homogênea é a reação mais comum e comercial. A principal razão se deve à cinética ser muito mais veloz do que uma reação heterogênea, e a sua viabilidade econômica. Mas, por outro lado, a complexidade do processo de separação do catalisador homogêneo está levando a um avanço, e necessidade, das pesquisas referentes ao uso de catalisadores heterogêneos.

6. REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICAS

Agarwal AK. Biofuels (alcohols and biodiesel) applications as fuels for internal combustion engines. *Prog Energy Combust Sci* 2007;33:233–71.

AGENCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEL. Disponível em <https://www.gov.br/anp/pt-br>. Acesso em 01/10/2021

Antunes WM, Veloso CO, Henriques CA. Transesterification of soybean oil with methanol catalyzed by basic solids. *Catal Today* 2008;133(135):548–54.

Arza mendi G, Campoa I, Arguinarena E, Sanchez M, Montes M, Gandia LM. Synthesis of biodiesel with heterogeneous NaOH/alumina catalysts: comparison with homogeneous NaOH. *Chem Eng J* 2007;134:123–30.

- Atadashi IM, Aroua MK, Abdul Aziz A. Biodiesel separation and purification: a review. *Renew Energy* 2011;36:437–43.
- Balat Mustafa, Balat Havva. Progress in biodiesel processing. *Appl Energy* 2010;87:1815–35.
- Barat Jan CJ, Palameri N, Cavallaro S. Biodiesel science and technology from soil to oil. Woodhead Publishing Limited and CRC press LLC; 2010.
- Barnwal BK, Sharma MP. Prospects of biodiesel production from vegetable oils in India. *Renew Sust Energy Rev* 2005;9:363–78.
- Canakci M, Van Gerpen J. Biodiesel production via acid catalysis. *Transactions on ASAE* 1999;42:1203–10.
- Cerveró PJM, Coca J, Luque S. Production of biodiesel from vegetable oils. *Grasasy Aceites* 2008;59(1):76–83.
- Dalai AKMG, Meher LC. Biodiesel productions from vegetable oils using heterogeneous catalysts and their applications as lubricity additives. In: *IEEE EIC climate change technology conference; 2006 [EICCCC art 4057358]*.
- Daniela GL, Valerio CDS, Eric BR, Daniel AC, Érika CVC, Flávia CR, et al. Diesellike fuel obtained by pyrolysis of vegetable oils. *J Anal Appl Pyrol* 2004;71:987–96.
- Demirbas A. Biodiesel from waste cooking oil via base-catalytic and supercritical methanol transesterification. *Energy Convers Manage* 2009;50:923–7.
- Demirbas A. Biodiesel production from vegetable oils via catalytic and noncatalytic supercritical methanol transesterification methods. *Prog Energy Combust Sci* 2005;31:466–87.
- Demirbas A. Importance of biodiesel as transportation fuel. *Energy Policy* 2007;35:4661–70.
- Demirbas MF, Balat M, Balat H. Potential contribution of biomass to the sustainable energy development. *Energy Convers Manage* 2009;50:1746–60.
- Di Serio M, Cozzolino M, Tesser R, Patrono P, Pinzari F, Bonelli B. Vanadyl phosphate catalysts in biodiesel production. *Appl Catal A: Gen* 2007;320:1–7.

Dossin TF, Reyniers MF, Berger RJ, Marin GB. Simulation of heterogeneously MgO-catalyzed transesterification for fine-chemical and biodiesel industrial production. *Appl Catal B, Environ* 2006;67:136–48.

Enweremadu CC, Mbarawa MM. Technical aspects of production and analysis of biodiesel from used cooking oil – a review. *Renew Sust Energy Rev* 2009;13:2205–24.

Fangrui M, Hana Milford A. Biodiesel production: a review. *Bioresour Technol* 1999;70:1–15.

Foglia TA, Jones KC, Haas MJ, Scott KM. Technologies supporting the adoption of biodiesel as an alternative fuel. *The cotton gin and oil mill press*; 2000.

Freedman B, Butterfield RO, Pryde EH. Transesterification kinetics of soybean oil. *J Am Oil Chem Soc* 1986;63(10):1375–80.

Fukuda H, Kondo A, Noda H. Biodiesel fuel production by transesterification of oils. *J Biosci Bioeng* 2001;92:405–16.

Goering CE. Final report for project on effect of non petroleum fuels on durability of direct-injection diesel engines under contract 59-2171-1-6-057-0. Peoria IL: USDA, ARS; 1984.

Goff MJ, Bauer NS, Lopes S, Sutterlin WR, Suppes GJ. Acid-catalyzed alcoholysis of soybean oil. *J Am Oil Chem Soc* 2004;81:415–20.

Granados ML, Poves MDZ, Alonso DM, Mariscal R, Galisteo FC, Tost RM. Biodiesel from sunflower oil by using activated calcium oxide. *Appl Catal B, Environ* 2007;73:317–26.

Haas MJ, McAloon AJ, Yee WC, Foglia TA. A process model to estimate biodiesel

Helwani Z, Othman MR, Aziz N, Kim J, Fernando WJN. Solid heterogeneous catalysts for transesterification of triglycerides with methanol: a review. *Appl Catal A: Gen* 2009;363:1–10.

Hsu A, Jones KC, Marmer WN. Production of alkyl esters from tallow and grease using lipase immobilized in pylosilicate sol–gel. *J Am Oil Chem Soc* 2001;78(6):585–8.

Jain S, Sharma MP. Prospects of biodiesel from *Jatropha* in India: a review. *Renew Sust Energy Rev* 2010;14:763–71.

Jitputti J, Kitiyanan B, Rangsunvigit P, Bunyakiat K, Attanatho L, Jenvanitpanjakul P. Transesterification of crude palm kernel oil and crude coconut oil by different solid catalysts. *J Chem Eng* 2006;116:61–6.

Kawashima A, Matsubara K, Honda K. Acceleration of catalytic activity of calcium oxide for biodiesel production. *Bioresour Technol* 2009;100:696–700.

Khan AK. Research into biodiesel kinetics and catalyst development. MSc thesis, University of Queensland; 2002.

Kiss FE, Jovanovic M, Boškovic GC. Economic and ecological aspects of biodiesel production over homogeneous and heterogeneous catalysts. *Fuel Process Technol* 2010;91:1316–20.

Knothe G, Dunn RO, Bagby MO. Biodiesel: the use of vegetable oils and their derivatives as alternative diesel fuels. In: ACS symposium series no. 666: fuels and chemicals from biomass, Washington (DC); 1997. p. 172–208.

Koh May Ying, Ghazi Tinia Idaty Mohd. A review of biodiesel production from *Jatropha curcas* L. oil. *Renew Sust Energy Rev* 2011;15:2240–51.

Kouzu M, Hidaka J-S. Transesterification of vegetable oil into biodiesel catalyzed by CaO: a review. *Fuel* 2011;12. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2011.09.01>.

Kulkarni MG, Dalai AK. Waste cooking oil-an economical source for biodiesel: a review. *Ind Eng Chem Res* 2006;45:2901–13.

Lappi Hanna, Alén Raimo. Production of vegetable oil-based biofuels—thermochemical behavior of fatty acid sodium salts during pyrolysis. *J Anal Appl Pyrol* 2009;86:274–80.

Leung DYC, Wu X, Leung MKH. A review on biodiesel production using catalyzed transesterification. *Appl Energy* 2010;87:1083–95.

Liu X, He H, Wang Y, Zhu S. Transesterification of soybean oil to biodiesel using CaO as a solid base catalyst. *Fuel* 2008;87:216–21.

Lopez DE, Goodwin JRJG, Bruce DA. Transesterification of triacetin with methanol on Nafion-acid resins. *J Catal* 2007;245:381–91.

Lotero E, Goodwin JG, Bruce DA, Suwannakarn K, Liu Y, Lopez DE. The catalysis of biodiesel synthesis. *Catalysis* 2006;19:41–83.

Lotero E, Liu Y, Lopez DE, Suwannakarn K, Bruce DA, Goodwin Jr JG. Synthesis of biodiesel via acid catalysis. *Ind Eng Chem Res* 2005;44:5353–63.

Ma F, Clements LD, Hanna MA. Biodiesel fuel from animal fat. Ancillary studies on transesterification of beef tallow. *Ind Eng Chem Res* 1998;37:3768–71.

Ma F, Hanna MA. Biodiesel production: a review. *Bioresour Technol* 1999;70:1–15.

Maher KD, Bressler DC. Pyrolysis of triglyceride materials for the production of renewable fuels and chemicals. *Bioresour Technol* 2007;98:2351–68.

Marchetti JM, Miguel VU, Errazu AF. Possible methods for biodiesel production. *Renew Sust Energy Rev* 2007;11:1300–11.

Meher LC, Kulkarni MG, Dalai AK, Naik SN. Transesterification of karanja (*Pongamia pinnata*) oil by solid basic catalysts. *Eur J Lipid Sci Technol* 2006;108:389–97.

Miao X, Li R, Yao H. Effective acid-catalyzed transesterification for biodiesel production. *Energy Convers Manage* 2009;50:2680–4.

Mohan D, Pittman Jr CU, Steele PH. Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: a critical review. *Energy Fuel* 2006;20:848–89.

Nye MJ, Williamson TW, Deshpande S, Schrader JH, Snively WH, Yurkewich TP, et al. Conversion of used frying oil to diesel fuel by transesterification: preliminary test. *J Am Oil Chem Soc* 1983;60:1583–601.

Openshaw M. Specific biodiesel issues for the additive industry, ATC fuel additive group. <www.atc-europe.org>.

Patil PD, Deng S. Optimization of biodiesel production from edible and nonedible vegetable oils. *Fuel* 2009;88:1302–6.

production costs. *Bioresour Technol* 2006;97:671–8.

RENEWABLE ENERGY POLICY NETWORK FOR THE 21ST CENTURY (REN21)
Disponível em <<https://www.ren21.net/>>. Acesso em 01/10/2021

Robles-Medina PA, González-Moreno L, Esteban-Cerdán E, Molina-Grima. Biocatalysis: towards ever greener biodiesel production. *Biotechnol Adv* 2009;27:398–408.

Saka S, Kusdiana D. Biodiesel fuel from rapeseed oil as prepared in supercritical methanol. *Fuel* 2001;80:225–31.

Schuchardt U, Serchelia R, Vargas RM. Transesterification of vegetable oils: a review. *J Brazil Chem Soc* 1998;9:199–210.

Schwab AW, Bagby MO, Freedman B. Preparation and properties of diesel fuels from vegetable oils. *Fuel* 1987;66:1372–8.

Schwab AW, Dykstra GJ, Selke E, Sorenson SC, Pryde H. Diesel fuel from thermal decomposition of soybean oil. *J Am Oil Chem Soc* 1988;65:1781–5.

Sharma MP, Agarwal R. Non-edible oils as potential resources of biodiesel. In: *Proceedings of the 23rd national convention of chemical engineers on recent trends in, chemical engineering; 2007*. p. 202–11.

Sherma YC, Singh B, Upadhyay SN. Advancements in development and characterization of biodiesel: a review. *Fuel* 2008;87:2355–73.

Shimada Y, Watanabe Y, Samukawa T, Sugihara A, Noda H, Fukuda H, et al. Conversion of vegetable oil to biodiesel using immobilized *Candida Antarctica* lipase. *J Am Oil Chem Soc* 1999;76:789–93.

Singh AK, Fernando SD. Reaction kinetics of soybean oil transesterification using heterogeneous metal oxide catalysts. *Chem Eng Tech* 2007;30(12):1–6.

Sonntag NOV. Reactions of fats and fatty acids. In: Swern D, editor. *Bailey's industrial oil and fat products*, 4th ed., vol. 1. New York: Wiley; 1979. p. 99.

Sulaiman A, Wei FL, Lim SJ. Proposed kinetic mechanism of the production of biodiesel from palm oil using lipase. *Proc Biochem* 2007;42:951–60. doi: 10.1016/j.procbio.2007.03.002.

Tan KT, Lee KT, Mohamed AR. Production of FAME by palm oil transesterification via supercritical methanol technology. *Biomass Bioenergy* 2009;33:1096–9.

Tan Tianwei, Lu Jike, Kaili N, Li D, Fang W. Biodiesel production with immobilized lipase: a review. *Biotechnol Adv* 2010;28:628–34.

Thiam LC, Subhash B. Catalytic processes towards the production of biofuels in a palm oil and oil palm biomass-based bio-refinery. *Bioresour Technol* 2008;99:7911–22.

Viola W, Blasi A, Valerio V, Guidi I, Zimbardi F, Braccio G, et al. Biodiesel from fried vegetable oils via transesterification by heterogeneous catalysis. *Catal Today* 2012;179:185–90.

Wang LY, Yang JC. Transesterification of soybean oil with nano-MgO or not in supercritical and subcritical methanol. *Fuel* 2007;86(3):328–33.

Waynick JA. Characterization of biodiesel oxidation and oxidation products. CRC Project No. AVFL-2b; task 1 results; SwRI_ Project No. 08-10721; Prepared for: the coordinating research council, national renewable energy laboratory, US Department of Energy; 2005.

Wu WH, Foglia TA, Marmer WN, Phillips JG. Optimizing production of ethyl esters of grease using 95% ethanol by response surface methodology. *J Am Oil Chem Soc* 1999;76(4):571–621.

Yusuf NNAN, Kamarudin SK, Yaakub Z. Overview on the current trends in biodiesel production. *Energy Convers Manage* 2011;52:2741–51.

Zabeti M, Wan M, Wan M, Wan D. Activity of solid catalysts for biodiesel production: a review. *Fuel Process Technol* 2009;90:770–7.