

BIODIESEL

Produção de biodiesel por transesterificação de óleos vegetais

Gabriela Alves Macedo

Dra. em Ciência de Alimentos
Professora da Faculdade de Eng. de Alimentos
UNICAMP

gmacedo@fea.unicamp.br

Juliana Alves Macedo

Graduanda em Engenharia de Alimentos
UNICAMP
macedo@fea.unicamp.br

Resumo

O biodiesel (ésteres de ácidos graxos), que é derivado de triglicerídeos por transesterificação com metanol ou etanol, tem atraído considerável atenção como combustível renovável, biodegradável e não-tóxico. Muitos processos têm sido desenvolvidos para produção de biodiesel, mas a transesterificação usando álcali como catalisador tem gerado altos níveis de conversão de triglicerídeos em ésteres metílicos em curto tempo de reação. Por essa razão, este processo tem sido adotado para produção de biodiesel em muitos países da Europa e América do Norte. Recentemente, a tran-

sesterificação enzimática, empregando lipases, tornou-se mais atrativa para a produção de biodiesel, uma vez que o glicerol produzido como subproduto pode ser facilmente recuperado e a purificação dos ésteres é completa. A maior dificuldade da comercialização deste sistema ainda é o custo da produção de lipases. O custo de produção das lipases pode ser reduzido através da aplicação de genética molecular produzindo lipases de alta produtividade, seletividade e estabilidade e da imobilização das mesmas, viabilizando a reutilização seguida em reações.

Introdução

Combustíveis alternativos para motores a diesel são cada vez mais importantes devido à escassez das reservas de petróleo e aos problemas de poluição ambiental. Um grande número de estudos tem mostrado que os triglicerídeos são uma alternativa promissora ao diesel (Bartholomeu, 1981-Ziejewski and Kaufman, 1983). Contudo, o uso direto de óleos vegetais e/ou misturas de óleos são considerados insatisfatórios e não práticos tanto para motores de injeção direta como indireta, movidos a diesel. Dentre os principais problemas apresentados estão: a composição de ácidos graxos dos óleos vegetais, a alta viscosidade, a acidez, a presença de gomas formadas por oxidação e polimerização durante a estocagem e a deposição de carbonos, entre outros (Ma and Hanna, 1999). Conseqüentemente, um grande número de estudos têm sido conduzidos a fim de desenvolver derivados de óleos vegetais, cujas propriedades e performance se aproxima-

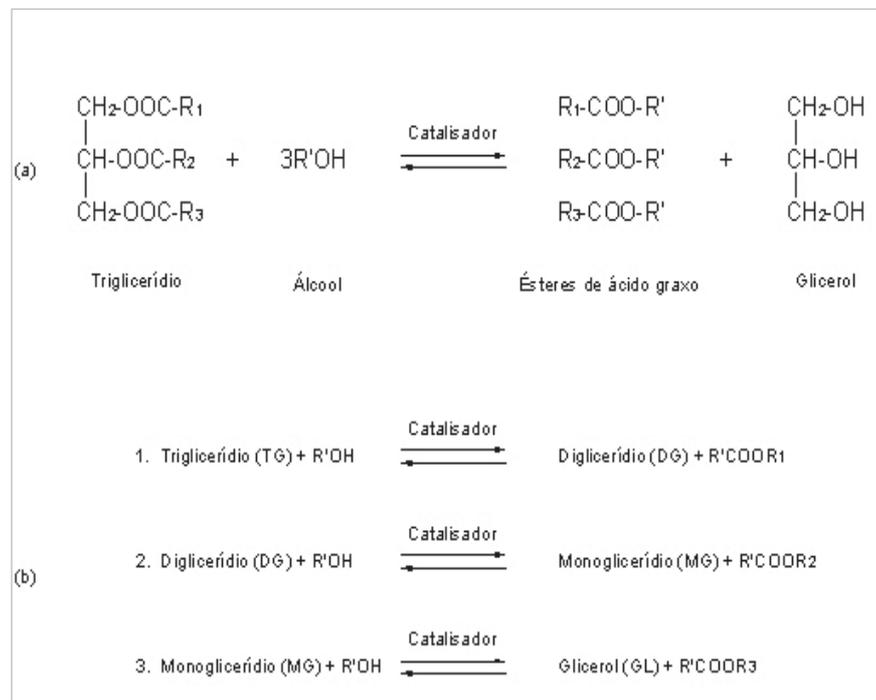


Figura 01. Transesterificação de triglicerídeos com álcool. (a) Equação geral; (b) Três reações consecutivas e reversíveis. R₁, R₂, R₃ e R' representam os grupos alquila.

mem do tridiocarboneto óleo diesel. Os principais problemas encontrados são a viscosidade muito alta, baixa volatilidade e caráter polinsaturado dos óleos vegetais (Srivastava and Heyes, 1962).

São três os processos mais investigados a fim de sobrepor os problemas encontrados na substituição do diesel por óleos vegetais: a pirólise, a micro-emulsificação e a transesterificação.

Pirólise é a conversão química causada pela aplicação de energia térmica, na presença de nitrogênio. Muitos estudos foram realizados com a pirólise de triglicerídeos com o objetivo de obter produtos adequados aos motores a diesel (Grossley et al., 1962- Billaud et al., 1995). A decomposição térmica dos triglicerídeos produz diferentes tipos de compostos, incluindo alcanos, alcenos, alcadienos, ácidos carbonílicos e aromáticos, dependendo da fonte do óleo vegetal decomposto. A pirólise do óleo de soja, por exemplo, contém 79% de carbonos e 12% de hidrogênio (Schwab et al., 1988), apresentando baixa viscosidade e alto número de cetano comparado ao óleo puro. Contudo, apesar de os óleos vegetais pirolisados pos-

suírem concentrações de enxofre, água, sedimentos e cobre satisfatórios, são inaceitáveis os níveis de cinzas, resíduos de carbono e o ponto de ignição alcançado. Embora o produto da pirólise seja quimicamente similar ao diesel proveniente do petróleo, a remoção do oxigênio durante o processo térmico elimina qualquer benefício ambiental do produto (Ma and Hanna, 1999).

O uso de microemulsões com solventes como metanol, etanol e 1-butanol é outro processo que vem sendo estudado com o objetivo de resolver o problema da viscosidade dos óleos vegetais (Schwab et al., 1987- Ziejewski et al., 1984).

Microemulsões são dispersões isotrópicas, termodinamicamente estáveis, de óleo, água, surfactante e geralmente uma molécula pequena anfifílica, chamada cosurfactante (Schwab et al., 1987). Ziejewski et al., 1984, prepararam uma emulsão de 53,3% (v/v) de óleo de girassol, 13,3% (v/v) de etanol e 33,4% (v/v) de 1-butanol. Esta emulsão não-iônica apresentou viscosidade de $6,31 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ a 40°C, número de cetano de 25, 0,01% de enxofre e 0,01% ácidos graxos livres e cinzas inferior a 0,01%. A

viscosidade obtida foi ainda menor quando se aumentou a concentração de 1-butanol.

Schwab et al, 1987, reportaram que o 2-octanol foi efetivo na solubilização micelar de metanol em trioleína e óleo de soja. Contudo, foram observados, em escala laboratorial, depósitos de carbono e aumento da viscosidade.

A transesterificação, também chamada alcóolise, é a troca de um álcool de um éster por outro álcool em um processo similar ao da hidrólise, exceto o fato de que não se trata de um álcool no lugar da água. Os álcoois que podem ser utilizados são o metanol, etanol, propanol, butanol ou álcool amílico. Metanol e etanol são utilizados mais frequentemente. Nos estudos publicados, o metanol tem sido o mais empregado devido a seu baixo custo e grande disponibilidade na Europa, Japão e EUA. O etanol pode também ser utilizado e visto que, no Brasil existe grande disponibilidade deste produto a baixo custo, provavelmente será este o substrato para o biodiesel brasileiro.

A transesterificação tem sido largamente utilizada para diminuição da viscosidade dos triglicerídeos, me-

Tabela 1. Propriedades físicas e químicas do biodiesel.

Óleo vegetal metil éster	Viscosidade cinemática (mm ² /s)	Número de cetano	Poder calorífico inferior (MJ/l)	Ponto de névoa (°C)	Ponto de flash (°C)	Densidade (g/l)	Sulfur. (wt%)
Amendoim ^a	4.9(37.8°C)	54	33.6	5	176	0.883	-
Soja ^a	4.5(37.8 °C)	45	33.5	1	178	0.885	-
Soja ^b	4.0(40°)	45.7-56	32.7	-	-	0.880 (15°C)	-
Babaçu ^a	3.6(37.8°C)	63	31.8	4	127	0.879	-
Palma ^a	5.7(37.8°C)	62	33.5	13	164	0.880	-
Palma ^b	4.3-4.5(40°C)	64.3-70	32.4	-	-	0.872-0.877 (15°C)	-
Girassol ^a	4.6(37.8°C)	49	33.5	1	183	0.860	-
Gordura vegetal ^a	-	-	-	12	96	-	-
Semente de colza ^b	4.2(40°C)	51-59.7	32.8	-	-	0.882 (15°C)	-
Óleo de colza usado ^c	9.48(30°C)	53	36.7	-	192	0.895	0.002
Óleo de milho usado ^c	6.23(30°C)	63.9	42.3	-	166	0.884	0.0013
Óleo diesel ^b	12-3.5(40°C)	51	35.5	-	-	0.830-0.840 (15°C)	-
JIS-2D ^c	2.8 (30°C)	58	42.7	-	59	0.833	0.05
(gasolina)							

^a Clark et al., 1984

^b Smith, 1949.

^c Sprules and Price, 1950.



lhorando as propriedades físicas dos combustíveis para o motor a diesel (Clark et al., 1984). Assim, ésteres etílicos ou metílicos de ácidos graxos (conhecidos por biodiesel) obtidos por alcóolise de óleos vegetais podem ser usados como combustíveis alternativos para os motores a diesel.

As propriedades do biodiesel e diesel são comparadas na tabela 1 (Srivastava and Prasad, 2000; Yamane et al., 2001; Varese and Varese, 1996).

O biodiesel produzido a partir de vários óleos vegetais possui viscosidade próxima ao do diesel convencional. Os valores de poder calorífico inferior são menores, mas possuem número de cetano e ponto de flash altos. Uma vez que as características do biodiesel são geralmente similares às do diesel, teoricamente, este é um forte candidato a substituir parcialmente o diesel, caso sua produção a se viabilizar economicamente.

Dentre as vantagens da utilização do biodiesel podem ser citadas:

- (I) É um combustível não-derivado do petróleo, mas proveniente de plantas, portanto sua combustão não aumenta o nível atual de CO_2 na atmosfera,
- (II) Pode ser produzido localmente e em pequenas escalas, reduzindo importação de petróleo,
- (III) É biodegradável,
- (IV) Comparativamente, sua combustão produz reduzidos níveis de CO, NO e material particulado.

Trata-se de um fato estabelecido que a queima de biodiesel reduz substancialmente a emissão de SO_x óxidos de enxofre e hidrocarbonetos. Existe um pequeno aumento atribuído à adaptação dos motores a diesel (Yamane et al., 2001-Sams, 1998).

Yamane et al., 2001; recentemente publicaram que um biodiesel com boa taxa de ignição, assim como alta concentração de metil oleato, gera menores níveis de NO, hidrocarbonetos, HCHO, CH_3CHO e HCOOH. Sheehan et al, 1998, publicaram um estudo mostrando que o benefício ambi-

ental de utilizar o biodiesel é proporcional ao nível de mistura com o diesel comum. A queima do biodiesel (100%) pode reduzir em 78,45% as emissões de CO_2 . Misturado na faixa de 20% ao diesel comum, reduz 15,66% a emissão de CO_2 .

As conseqüências disto podem ser vantajosas tanto do ponto de vista ambiental como do ponto de vista econômico, o que justifica o crescente interesse no desenvolvimento das tecnologias referentes à produção de biodiesel.

Este trabalho busca sintetizar os processos de transesterificação de óleos existentes para a produção de biodiesel, enfatizando a importância da transesterificação enzimática.

A reação de transesterificação

Como já foi mencionado, o biodiesel pode ser produzido por pirólise, microemulsões ou transesterificação.

A transesterificação (também chamada de alcóolise) é a reação de formação de ésteres a partir de óleos e álcoois, resultando em glicerol.

Dentre os álcoois que podem ser empregados neste tipo de reação o metanol e o etanol são os mais empregados, principalmente pelo custo e suas propriedades físico-químicas (menor cadeia carbônica). Estes podem reagir rapidamente com os triglicerídeos e o catalisador NaOH é facilmente dissolvido. Para completa transesterificação estequiométrica é necessário ter uma relação molar de 3:1, no mínimo, entre o álcool e triglicerídeos.

A reação de transesterificação pode ser catalisada por álcalis, ácidos ou enzimas, e é o processo usado para produção de biodiesel nos Estados Unidos e na Europa. Essa reação também é usada na produção de ésteres metílicos para outras aplicações como detergentes e cosméticos. Os parâmetros importantes na reação de transesterificação são:

- a) A concentração de ácidos graxos livres nos óleos é fator importante na reação quando catalisada por NaOH, pois será maior seu requerimento

para a neutralização. O conteúdo de água nos reagentes deve ser baixo, pois podem ser formados sabões no processo, o que aumenta a viscosidade final do produto e dificulta a separação do glicerol. (Bradshaw and Meuly, 1944; Freedman et al., 1984; Feuge and Grose, 1949).

- b) O efeito da relação molar entre os reagentes é outro fator importante no rendimento da reação. Este fator está associado ao tipo de catalisador utilizado, por exemplo: Na catálise ácida necessita de 30:1 de butanol e óleo de soja, enquanto na alcalina só foi requerido 6:1 para atingir a mesma taxa de esterificação, por exemplo (Freedman et al., 1986).
- c) Os tipos de catalisadores possíveis são os ácidos (H_2SO_4 , HCL, derivados H_2PO_4), alcalinos (KOH, NaOH) ou enzimas (lipases). A catálise alcalina é muito mais rápida do que a ácida, contudo, quando se utilizam óleos usados com alto teor de água e ácidos graxos livres, a catálise ácida é mais indicada (Sprules and Price, 1950- Freedman et al., 1986). Os estudos empregando lipases como biocatalisadores começaram a ser publicados no início da década de 90.
- d) O efeito do tempo de reação: normalmente o grau de esterificação aumenta com o tempo. As reações são rápidas se a dispersão é boa, duram até 15 minutos nas catálises químicas.
- e) O efeito da temperatura é variável em função dos tipos de óleos e do catalisador. A metanólise alcalina de óleo de mamona ocorreu bem entre 20-35°C (Smith, 1949).

Cinética das reações de transesterificação

Existem muitos estudos relacionados na literatura sobre a cinética da

	Catálise Alcalina	Catálise Enzimática
Temperatura de reação	60-70°C	30-40°C
Ácidos graxos livres no óleo não refinado	Produtos saponificados	Metil ésteres
Água na matéria-prima	Interferência na reação	Sem influência
Rendimento de metil ésteres	Normal	Alto
Recuperação do glicerol	difícil	Fácil
Purificação de metil ésteres	Lavagens consecutivas	Nenhuma

Tabela 2. Comparação entre catálise alcalina e catálise enzimática com lipases para a produção de biodiesel

catálise ácida (Freedman et al., 1986-Eckey, 1956) e básica (Freedman et al., 1986; Nouredini and Zhu, 1997) das reações de transesterificação. Dufek et al., 1972; estudaram a esterificação e transesterificação por catálise ácida do ácido 9(10)-carboniesterático e seus mono e di ésteres metílicos. Freedman et al., 1986; relatam a reação de transesterificação de óleo de soja e outros vegetais com álcoois, examinando o efeito do tipo de álcool, a relação molar entre os reagentes, tipo e concentração do catalisador e temperatura de reação na ordem e curso da reação. Tanto na presença de ácido, quanto na presença de base como catalisadores, a reação apresentou-se como sendo de pseudo-primeira ordem para o butanol e óleo de soja na proporção de 30:1. Na proporção de 6:1 de butanol e óleo de soja com catalisador alcalino, a reação apresentou cinética de segunda ordem. Para metanol e óleo de soja (6:1) com 0,5% de metóxido de sódio, a cinética foi combinada de segunda e quarta ordem. Serão discutidos brevemente a seguir os efeitos da presença de ácidos graxos livres, da relação molar entre os reagentes e do tipo de catalisador no processo de transesterificação.

Efeito da relação molar entre os reagentes: Uma variável importante na taxa de esterificação é a relação molar entre o álcool e o óleo. A estequiometria da reação de transesterificação requer 3 moles de álcool por mol de triglicerídeos, para render 3 moles de éster e um mol de

glicerol (veja a Fig.1a). Alta relação molar resulta em maior obtenção de ésteres em menor tempo de reação. Na reação de alcóolise de óleo de amendoim com etanol, na proporção de (6:1), foi liberada maior quantidade de glicerol do que na proporção (3:1). Freedman et al.1984, estudaram ainda, o efeito da relação molar (de 1:1 para 6:1) na conversão de óleos vegetais em ésteres metílicos. Os óleos de soja, girassol, amendoim e algodão apresentaram comportamento similar, com maior taxa de conversão atingida na proporção 6:1. Krisnangkura e Simamaharunop, 1992, estudaram a transesterificação de óleo de palma a 70°C em presença de solvente orgânico com metóxido de sódio como catalisador. Observaram que a taxa de conversão aumentou com o aumento da relação molar entre o metanol e o óleo de palma. Assim, a relação molar de 6:1 é geralmente a mais empregada em processos industriais para obter ésteres metílicos em taxas de 98% de conversão (Feuge and Grose, 1949; Fillieres and Delmas, 1995).

Efeito do tipo de catalisador: O metóxido de sódio tem se mostrado mais efetivo do que o hidróxido de sódio, provavelmente por produzir menor concentração de água durante a reação, do que NaOH e MeOH (Freedman et al., 1984; Hartman, 1956). Alcântara et al., 2000; reagiram três óleos – óleo de soja, óleo de fritura, e gordura de porco - com metóxido de sódio em dois tipos diferentes de reação: a transesterificação e a amidação, com metanol e

dietilamina, respectivamente. As amidas aumentam as propriedades de ignição do óleo diesel. Como, tanto o hidróxido de sódio, quanto o de potássio são capazes de catalisar a transesterificação, e sendo ambos muito baratos, são extensivamente aplicados na produção de biodiesel industrialmente.

Catalisador químico: A reação de transesterificação com álcool pode ser representada pela equação geral ilustrada na Figura 1a. A Figura 1b mostra as reações consecutivas e reversíveis que sofrem os triglicerídeos na transesterificação. O primeiro passo é a conversão dos triglicerídeos em diglicerídeos, que é seguida pela conversão dos últimos em monoglicerídeos e finalmente em glicerol, rendendo uma molécula de éster etílico em cada passo (Freedman et al., 1986; Nouredini and Zhu, 1997).

Catalisador enzimático: A cinética de transesterificação de triglicerídeos com metanol (metanólise) catalisada por lipase de *Rhizopus oryzae* parece estar de acordo com o modelo teórico proposto (Kaieda et al.,2001), ou seja, inicialmente os triglicerídeos são hidrolisados pela lipase em glicerídeos parciais e ácidos graxos livres, e depois são sintetizados os ésteres metílicos com metanol e os ácidos graxos livres (veja Fig. 1b). Isso sugere que, diferentemente da catálise alcalina, ácidos graxos livres contidos em óleos usados podem ser convertidos facilmente em ésteres na catálise enzimática.

Transesterificação catalisada por ácidos *in situ*

Os ácidos utilizados para transesterificação incluem sulfúrico, fosfórico, hidrolórico e ácidos sulfônicos orgânicos. Embora a transesterificação por catálise ácida seja mais lenta que a alcalina (Ma and Hanna, 1999; Srivastava and Prasad, 2000; Freedman et al., 1984), a transesterificação ácida é melhor quando o óleo usado tem alta concentração de ácidos graxos livres e água, como é o caso de óleos já utilizados para frituras e etc. (Freedman et al., 1984; Aksoy et al., 1988). Aksoy et al. 1988, relatam que foi necessário realizar a reação de transesterificação em catálise ácida quando o óleo utilizado foi de oliva com muitos compostos de enxofre. Em geral, os ésteres etílicos de ácidos graxos monossaturados ou de cadeia curta, com 2% de ácido sulfúrico podem ser bons combustíveis alternativos (Klopfenstein, 1983).

Transesterificação *in situ* difere do processo convencional porque se utiliza de óleo cru, diretamente com álcool acidificado, em vez de óleo e álcool purificados. Ou seja, a extração e transesterificação ocorrem no mesmo processo com o álcool atuando em dois papéis: o de solvente extrator e na esterificação. A transesterificação *in situ* do óleo de girassol com metanol acidificado produz ésteres metílicos com rendimento maior do que os obtidos com óleo pré-extraído (Harrington and D'Areya-Evans, 1985; Harrington and D'Areya-Evans, 1985). Kildiran et al., 1996; propuseram a transesterificação *in situ* do óleo de soja, enquanto Özgül e Türkay, 1993, relataram a esterificação *in situ* de óleo de arroz com diferentes álcoois monohidratados, explorando a vantagem de extração simultânea dos lipídeos neutros de sementes, quando a transesterificação *in situ* é empregada.

Transesterificação catalisada por alcalina.

As bases empregadas na catálise do processo de transesterificação incluem NaOH, KOH, carbonatos e alcóxidos como metóxido de sódio e butóxido de sódio. A transesterifica-

ção alcalina ocorre, aproximadamente, 4000 vezes mais rápido do que a ácida (Formo, 1954), e é a mais empregada comercialmente.

No caso da transesterificação alcalina, os glicerídeos e o álcool devem ser anidros, pois a presença de água favorece a reação de saponificação dos ácidos com o sal, formando sabões (Wright et al., 1944). O sabão consome o catalisador reduzindo a eficiência catalítica e aumentando a viscosidade. As conseqüências são a formação de gel e a dificuldade de separação do glicerol.

Ma et al. 1998, sugeriram que a concentração livre de ácidos graxos no óleo refinado deve ser a menor possível, abaixo de 0,5%. Feuge e Grose, 1949, também reforçaram a importância dos óleos estarem livres de água e de ácidos graxos. Freedman et al. 1984, reportam que as taxas de transesterificação são significativamente reduzidas se os reagentes não seguirem os requerimentos acima.

Transesterificação utilizando fluidos supercríticos

Com o objetivo de desenvolver um novo processo de metanólise de óleos sem qualquer catalisador, Saka e Kusdiana, 2001, fizeram um estudo fundamental para produção de biodiesel em metanol supercrítico. Demonstraram que o pré-aquecimento a 350°C por 240s em metanol supercrítico, foi suficiente para converter óleo de semente de colza em ésteres metílicos. Os ésteres metílicos produzidos em metanol supercrítico foram os mesmos obtidos em catálise alcalina, mas com taxa de conversão maior. As análises cinéticas das reações demonstraram que a conversão de ésteres metílicos é muito mais rápida em condições supercríticas. As melhores condições foram a 350°C e relação molar de 42:1 entre metanol e óleo (Kusdiana and Saka, 2001).

Uma hipótese para a aceleração da reação é que metanol supercrítico tenha natureza hidrofílica com baixa constante dielétrica, dessa forma, os triglicerídeos não polares podem ser bem solvatados pelo metanol supercrítico, formando um sistema unifásico de metanol/óleo. Além

disso, o metanol líquido é um solvente polar e apresenta pontes de hidrogênio entre o OH-oxigênio e OH-hidrogênio formando clusters de metanol, dificultando o acesso do triglicerídeo. Estas podem ser algumas razões para a transesterificação supercrítica apresentar maior velocidade de reação.

Assim como na transesterificação enzimática, e ao contrário da alcalina, os ácidos graxos livres contidos no óleo também podem ser esterificados em metanol supercrítico. Além deste aspecto positivo, adiciona-se o fato de não utilizar catalisadores químicos, o que torna mais fácil a separação dos produtos dessa reação em relação à catálise alcalina. Deve-se observar que neste novo processo são requeridas altas temperaturas (350°C) e pressões (45 MPa), além de grandes quantidades de metanol, e que, para aplicação industrial, são necessárias mais investigações do processo.

Transesterificação enzimática de óleos vegetais

Nelson et al., 1996; foram os primeiros a estudar a alcóólise enzimática de triglicerídeos com o objetivo de produzir biodiesel. Quando a alcóólise de vários óleos e gorduras com metanol e etanol foi conduzida usando lipase imobilizada de *R. michei* na presença de hexano, mais de 95% dos triglicerídeos foram convertidos em metil ou etil ésteres. A metanólise de gordura de carne atingiu 65% de conversão, sem adição de solventes orgânicos. Foi observado que, quanto maior a cadeia carbônica do álcool empregado, maior foi a conversão da gordura de carne.

Embora a transesterificação química, empregando catálise alcalina, resulte em altas taxas de conversão de triglicerídeos em seus respectivos ésteres, quando se trata de curtos tempos de reação, existem alguns inconvenientes ou desvantagens:

- 1) tem altos gastos energéticos,
- 2) a recuperação do glicerol é difícil e demorada,
- 3) remoção do catalisador é necessária,

- 4) tratamento da água alcalina residual é requerida,
- 5) Os substratos/reagentes devem ter baixa concentração de água e ácidos graxos livres.

As lipases extracelulares e as intracelulares são também capazes de catalisar efetivamente a transesterificação de triglicerídeos em sistemas aquosos ou não-aquosos. Isto pode ser observado na Tabela 2, que compara qualitativamente a catálise alcalina e enzimática em relação às características do substrato e dos produtos obtidos. Em particular, deve ser observado que o subproduto glicerol pode ser facilmente recuperado, sem processos complexos, e que os ácidos graxos livres nos óleos também são convertidos em seus ésteres correspondentes. Por outro lado, o custo de produção das lipases é significativamente maior do que dos catalisadores químicos.

Transesterificação utilizando lipases extracelulares:

Vários tipos de álcoois podem ser empregados na transesterificação ca-

talizada por lipases. Linko et al., 1998, demonstraram a viabilidade da produção de diferentes ésteres biodegradáveis e poliésteres empregando lipase. Na transesterificação de óleo de colza com 2-etil-1-hexanol, foi obtida uma taxa de 97% de conversão com lipase de *Candida rugosa*. De et al., 1999, estudaram a conversão de álcoois graxos em ésteres (C4-C18:1) empregando lipase imobilizada de *Mucor miebei* (Lipozyme IM-20) em sistema livre de solventes orgânicos. A porcentagem de conversão molar foi entre 86,8-99,2%. Estes resultados, entre outros, estão sintetizados na Tabela 3.

Macedo et al., 2004; estudaram a esterificação direta de ácido acético, butírico e propiônico com álcool isoamílico para produção de ésteres de aroma. As lipases empregadas foram microbianas não-comerciais de *Geotrichum* e *Rhizopus sp.*, e atingiram até 90% de conversão após 48h em meio aquoso.

A transesterificação de triglicerídeos dos óleos de peixe, girassol e gordura vegetal com etanol, ou, etanolise, também foi estudada. Em todos os casos, foram observadas taxas de conversão acima de 80%, em-

pregando lipases de *M. miebei* (Selmi and Thomas, 1998), *Candida antartica* (Breivik and Kriatinsson, 1997), *Pseudomonas cepacia* (Wu et al., 1999) respectivamente.

Nelson et al., 1996, investigaram as habilidades de lipases transesterificarem triglicerídeos com álcoois de cadeia curta. A lipase de *M. miebei* foi a mais eficiente na conversão de triglicerídeos em suas alquilas e ésteres com álcoois primários, enquanto a lipase de *C. antartica* foi a mais eficiente na transesterificação de triglicerídeos com álcoois secundários na produção de ésteres ramificados. As taxas máximas de conversão para os álcoois primários: metanol, etanol, propanol, butanol, isobutanol, foram de 94,8-98,5% e para os álcoois secundários: isopropanol e 2butanol, de 61,2-83,8%, sempre na presença de hexano. Nas reações livres de hexano, contudo, as taxas de conversão para etanol e metanol decresceram até 19,4%.

Mittelbach, 1990, reportou a transesterificação dos álcoois primários: metanol, etanol e 1butanol, com e sem éter de petróleo como solvente. Os resultados mostram que as taxas de conversão obtidas para

Tabela 3. Transesterificação enzimática utilizando diferentes tipos de álcoois e lipases

Óleo	Álcool	Lipase	Conversão(%)	Solvente	Ref.
Semente de colza	2-etil-1-hexanol	<i>C. rugosa</i>	97	nenhum	Linko, at al, 1998.
Mowrah, Manga, Kernel	álcoois C ₄ -C _{18:1}	<i>M. miebei</i> (Lipozyme IM-20)	86.8-99.2	Nenhum	De and Bandhu, 1999
Girassol	Etanol	<i>M. miebei</i> (Lipozyme)	83	Nenhum	Selmi and Thomas, 1998
Peixe	Etanol	<i>C. antartica</i>	100	Nenhum	Breivik at al, 1997
Gordura reciclada de restaurantes	Etanol	<i>P. cepacia</i> (Lipase OS-30)+ <i>C. antártica</i> (Lipase SP435)	85.4	Nenhum	Wu at al, 1999
Sebo, soja, óleo de semente de colza	Álcoois primários ^a álcoois secundários ^b metanol etanol	<i>M.miebei</i> (LipozymeIM60) <i>C. antartica</i> (SP435) <i>M.miebei</i> (LipozymeIM60) <i>M.miebei</i> (LipozymeIM60)	94.8-98.5 61.2-83.8 19.4 65.5	Hexano Hexano Nenhum Nenhum	Nelson at al, 1996
Girassol	Metanol Metanol Etanol	<i>P. fluorescens</i>	3 79 82	Nenhum Éter de petróleo Nenhum	Mittelbach, 1990
Palma	MetanolEtanol	<i>P. cepacia</i> (Lipase PS-30)	1572	NenhumNenhum	Abigor at al, 2000

^a Metanol, etanol, propanol, butanol e isobutanol.

^b Isopropanol e 2-butanol.

Tabela 4. Processos de metanólise efetivos tanto com lipases intracelulares quanto com lipases extracelulares.

Lipase	Regioespecificidade	Processo e operação	Metil éster	Tempo de reação(h)	Ref.
<i>C. antártica</i> ^a (Novozym 435)	Nenhuma	Processo semi-contínuo Operação contínua Processo em batelada	96-98 92-94 87	48 7 ^h 3,5	Shimada et al., 1999 Watanabe et al., 2000 Samukawa et al., 2000
<i>C. rugosa</i> ^b , <i>P. cepacia</i> ^b , <i>P. fluorescence</i> ^b	Nenhuma	Processo em batelada	80-100	80-90	Kaieda et al., 2001
<i>R. oryzae</i> (F-AP15) ^b	1(3)-regioespecificidade	Processo em batelada Processo em batelada	80-90 80-90	70 72	Kaieda et al., 1999 Ban et al., 2001
<i>R. oryzae</i> IFO4697 ^c	1(3)-regioespecificidade	Processo semi-contínuo	70-80	72	Ban et al., 2002

^a Lipase extracelular imobilizada em resina de troca iônica.

^b Lipase extracelular em pó.

^c Células de lipase intracelular imobilizada.

^d Adição de metanol em três passos; mistura de reagentes óleo/metanol (1:1, mol/mol) alimentada a cada passo.

^e Reação contínua com alimentação de metanol em três etapas.

^f Pré-tratamento da lipase imobilizada com metil oleato e óleo de soja.

^g Tratamento de células imobilizadas utilizando glutaraldeído.

^h Tempo de residência total.

etanol e 1butanol foram relativamente altas, tanto na presença, quanto na ausência de solvente orgânico. No entanto, na reação com metanol, somente traços de ésteres metílicos foram obtidos.

Abigor et al., 2000; também observou que na conversão de óleo de palma por lipase *P. cepacia*, o etanol atingiu melhores taxas de conversão (72%) que o metanol (15%).

As lipases são conhecidas por terem a propensão a agir mais efetivamente em moléculas de cadeia carbônica longa do que de cadeias carbônicas curtas (Shimada et al., 1997; Shimada et al., 1998). Assim, de modo geral, a eficiência da transesterificação dos triglicerídeos com metanol parece ser muito menos favorecida do que com etanol, tanto em sistemas com, como em sistemas sem solventes orgânicos.

Recentemente, uma série de trabalhos de pesquisa foram publicados a respeito da alcóolise de óleos por lipases, a síntese dos resultados principais destes trabalhos encontra-se na Tabela 4. Shimada et al., 1999; observaram que a lipase imobilizada de *C. antartica* (Novozym 435) mostrou-se mais efetiva na metanólise do que outras lipases testadas. O grupo desenvolveu um processo de adição do metanol em etapas, o que se mostrou necessário, uma vez que a enzima

foi inativada pela agitação em sistemas contendo mais de 1,5 moles de metanol por mol de óleo. Como resultado, foi mantida uma taxa de mais de 95% de conversão após 50 ciclos de reação, em processo de adição contínua de metanol.

Watanabe et al., 2000; demonstrou um processo de metanólise efetivo, utilizando um sistema em batelada, com 2 e 3 etapas e a Novozym 435. A taxa de conversão molar no final do último estágio foi de 90-93%, e a lipase pode ser reutilizada por 100 ciclos, sem perder atividade.

O efeito do pré-tratamento da lipase 435 em metanol para metanólise de óleos foi investigada por Samukaiva et al. 2000.

A metanólise progrediu muito mais rápido quando a Novozym 435 foi pré-incubada em metiloleato por 0,5 horas e subseqüentemente em óleo soja por 12h. Como resultado, a taxa de conversão atingiu 97% em 3,5 horas de reação, com adição contínua de 0,33 moles de metanol após cada 0,25-0,4h de reação.

Kaieda et al., 2001; estudaram a metanólise de óleo de soja com lipases não regioesletiva e 1(3)-regioespecífica em sistema aquoso. As lipases não regioespecíficas de *C. rugosa*, *P. cepacia* e *P. fluorescens* mostraram alta atividade catalítica com presença de 4-30% de água no siste-

ma. A lipase de *R. oryzae*, que exibe 1(3)-regioesletividade (Okumura et al., 1976; Scheib et al., 1998) também foi efetiva na metanólise do óleo de soja atingindo 80% de conversão.

Os principais resultados dos estudos mencionados (entre outras publicações) podem ser sintetizados da seguinte forma (Shimada et al., 2002):

- as lipases catalisam a alcóolise de triglicerídeos e as reações ocorrem mais eficientemente se a cadeia carbônica for maior do que a do etanol e metanol;
- a alcóolise de metanol e etanol ocorre mais eficientemente na presença de solvente orgânico do que em meio aquoso;
- a não ser que a lipase seja imobilizada e permita a reutilização, o processo pode ser muito dispendioso;
- as vantagens ambientais do processo enzimático são evidentes: menor gasto energético com temperatura e pressão alta, mais fácil recuperação dos produtos e menor quantidade de glicerol como subproduto.

Conclusão

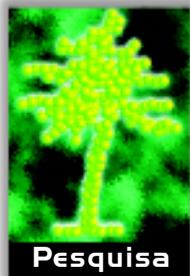
Os estudos de transesterificação enzimática ainda são muito recentes, mas já demonstram o potencial desta tecnologia na transesterificação de óleos vegetais. As vantagens da reação enzimática frente às tecnologias químicas são evidentes, e justificam o investimento em pesquisas e desenvolvimento de tecnologia nacional para implantação no Brasil.

Tomando como exemplo o que ocorreu com a indústria de gorduras e óleos na década de oitenta, tendo sido substituído o processo de hidrólise química pelo enzimático com aumento de qualidade e de produtividade, a indústria do biodiesel deve conhecer e testar as tecnologias enzimáticas para este processo.

Referências bibliográficas

- Abigor, R., Uadia, P., Foglia, T., Haas, M., Jones, K., Okpefa, E., Obibuzor, J., and Bafor, M.:** Lipase-catalysed production of biodiesel fuel from Nigerian lauric oils. *Biochem. Soc. Trans.*, **28**, 979-981 (2000).
- Aksoy, H. A., Kahraman, I., Karaosmanoglu, F., and Civelekoglu, H.:** Evaluation of Turkish sulphur olive oil as an alternative diesel fuel. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **65**, 936-938 (1988).
- Alcantara, R., Amores, J., Canoira, L., Fidalgo, E., Franco, M. J., and Navarro, A.:** Catalytic production of biodiesel from soy-bean oil, used frying oil to diesel and tallow. *Biomass Bioenerg.*, **18**, 515-527 (2000).
- Ban, K., Hama, S., Nishizuka, K., Kaieda, M., Matsumoto, T., Kondo, A., Noda, H., Fukuda, H.:** Repeated use of whole cell biocatalysts immobilized within biomass support particles for Biodiesel fuel production. *J. Mol. Catal. B: Enz*, 2002.
- Ban, K., Kaieda, M., Matsumoto, T., Kondo, A., and Fukuda, H.:** Whole cell biocatalysts for Biodiesel fuel production utilizing *Rhizopus oryzae* cells immobilized within biomass support particles. *Biochem. Eng. J.*, **8**, 39-43, 2001.
- Bartholomew, D.:** Vegetable oil fuel. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **58**, 286A-288A (1981).
- Billaud, F., Dominguez, V., Broutin, P., and Busson, C.:** Production of hydrocarbons by pyrolyses of methyl esters from rapeseed oil. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **72**, 1149-1154 (1995).
- Bradshaw, G. B. and Meuly, W. C.:** Preparation of detergents. US Patent 2, 360-844, 1944.
- Breivik, H., Haraldsson, G. G., and Kristinsson, B.:** Preparation of highly purified concentrates of eicosapentaenoic acid and docosahexaenoic acid. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **74**, 1425-1429 (1997).
- Clark, S. J., Wangner, L., Schrock, M. D., and Piennaar, P. G.:** Methyl and ethyl soybean esters as renewable fuels for diesel engines. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **61**, 1632-1638 (1984).
- De, B. K., Bhattacharyya, D. K., and Bandhu, C.:** Enzymatic synthesis of fatty alcohol esters by alcoholysis. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **76**, 451-453 (1999).
- Dufek, E. J., Butterfield, R. O., and Frankel, E. N.:** Esterification and transesterification of 9(10)-carboxystearic acid and its methyl esters. *Kinetic studies. J. Am. Oil Chem. Soc.*, **49**, 302-319 (1972).
- Eckey, E. W.:** Esterification and interesterification. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **33**, 575-579 (1956).
- Feuge, R. O. and Grose, T.:** Modification of vegetable oils. VII. Alkali catalyzed interesterification of peanut oil with ethanol. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **26**, 97-102 (1949).
- Fillieres, R., Benjelloun-Mlayah, B., and Delmas, M.:** Ethanolsis of rapeseed oil: quantitation of ethyl esters, mono-, di-, and triglycerides and glycerol by high performance size-exclusion chromatography. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **72**, 427-432 (1995).
- Formo, M. W.:** Ester reactions of fatty materials. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **31**, 548-559 (1954).
- Freedman, B., Butterfield, R. O., and Pryde, E. H.:** Transesterification kinetics of soybean oil. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **63**, 1375-1380 (1986).
- Freedman, B., Pryde, E. H., and Mounts, T. L.:** Variables affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetable oils. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **61**, 1638-1643 (1984).
- Grossley, T. D., Heyes, T. D., and Hudson, B. J. F.:** The effect of heat on pure triglycerides. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **39**, 9-14 (1962).
- Harrington, K. J. and D'Arcy-Evans, C.:** A comparison of conventional and *in situ* methods of transesterification of seed oil from a series of sunflower cultivars. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **62**, 1009-1013 (1985).
- Harrington, K. J. and D'Arcy-Evans, C.:** Transesterification *in situ* of sunflower seed oil. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **24**, 314-318 (1985).
- Hartman, L.:** Methanolysis of triglycerides. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **33**, 129-132 (1956).
- Kaieda, M., Samukawa, T., Kondo, A., and Fukuda, H.:** Effect of methanol and water contents on production of biodiesel fuel from plant oil catalyzed by various lipases in a solvent-free system. *J. Biosci. Bioeng.*, **91**, 12-15 (2001).
- Kaieda, M., Samukawa, T., Matsumoto, T., Ban, K., Kondo, A., Shimada, Y., Noda, H., Nomoto, F., Ohtsuka, K., Izumoto, E., and Fukuda, H.:** Biodiesel fuel production from plant oil catalyzed by *Rhizopus oryzae* lipase in a water-containing system without an organic solvent. *J. Biosci. Bioeng.*, **88**, 627-631, 1999.
- Kildiran, G., Özgül, S., and Türkay, S.:** *In-situ* alcoholysis of soybean oil. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **73**, 225-228 (1996).
- Klopfenstein, W. E. and Walker, H. S.:** Efficiencies of various esters of fatty acids as diesel fuels. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **60**, 1595-1598 (1983).
- Krisnangkura, K. And Simamahanunop, R.:** Continuous transmethylation of palm oil in an organic solvent. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **69**, 166-169 (1992).
- Kusdiana, D., and Saka, S.:** Kinet-

- ics of transesterification in rapeseed oil to biodiesel fuel treated in supercritical methanol. *Fuel*, **80**, 693-698 (2001).
- Linko, Y.-Y., Lämsä, M., Wu, X., Uosukainen, W., Sappälä, J., and Linko, P.:** Biodegradable products by lipase biocatalysis. *J. Biotechnol.*, **66**, 41-50 (1998).
- Ma, F. and Hanna, M. A.:** Biodiesel production: a review. *Bioresour. Technol.*, **70**, 1-15 (1999).
- Ma, F., Clements, L. D., and Hanna, M. A.:** Biodiesel fuel from animal fat. Ancillary studies on transesterification of beef tallow. *Ind. Eng. Chem. Soc.*, **37**, 3768-3771 (1998).
- Mittelbach, M.:** Lipase catalyzed alcoholysis of sunflower oil. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **67**, 168-170 (1990).
- Nelson, L.A., Foglia, A., and Marmer, W. N.:** Lipase-catalyzed production of biodiesel. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **73**, 1191-1195 (1996).
- Noureddini, H. and Zhu, D.:** Kinetics of transesterification of soybean oil. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **74**, 1457-1463 (1997).
- Okumura, S., Iwai, M., and Tsujikawa, T.:** Positional specificities of four kinds of microbial lipases. *Agr. Biol. Chem.*, **40**, 655-660 (1976).
- Özgül, S., and Türkay, S.:** *In situ* esterification of rice bran oil with methanol and ethanol. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **70**, 145-147 (1993).
- Saka, S., and Kusdiana, D.:** Biodiesel fuel from rapeseed oil as prepared in supercritical methanol. *Fuel*, **80**, 225-231 (2001).
- Sams, T.:** Exhaust components of biofuels under real world engine conditions, p. 64-77. *In* Martini, N. and Schell, J. S. (ed.), *Plant oils as fuels*. Springer-Verlag, Heidelberg (1998).
- Samukawa, T., Kaieda, M., Matsumoto, T., Ban, K., Kondo, A., Shimada, Y., Noda, H., and Fukuda, H.:** Pretreatment of immobilized *Candida antarctica* lipase for biodiesel fuel production from plant oil. *J. Biosci. Bioeng.*, **90**, 180-183 (2000).
- Scheib, H., Pleiss, J., Stadler, P., Kovac, A., Potthoff, A. P., Haalck, L., Spener, F., Paltauf, F., and Schmid, R. D.:** Rational design of *Rhizopus oryzae* lipase with modified steleoselectivity toward triacylglycerols. *Protein Eng.*, **11**, 675-682 (1998).
- Schwab, A. W., Bagby, M. O., and Feedman, B.:** Preparation and properties of diesel fuels from vegetable oils. *Fuel*, **66**, 1372-1378 (1987).
- Schwab, A. W., Dykstra, G. J., Selke, E., Sorenson, S. C., and Pryde, E. H.:** Diesel fuel from thermal decomposition of soybean oil. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **65**, 1781-1786 (1988).
- Selmi, B. and Thomas, D.:** Immobilized lipase-catalyzed ethanolysis of sunflower oil in solvent-free medium. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **75**, 691-695 (1998).
- Sheehan, J., Camobresco, V., Duffield, J., Graboski, M., and Shapouri, H.:** An overview of biodiesel and petroleum diesel life cycles. Report of National Renewable Energy Laboratory (NREL) and US-Department of Energy (DOE). Task No. BF886002, May (1998).
- Shimada, Y., Sugihara, A., Minamigawa, Y., Higashiyama, K., Akimoto, K., Fujikawa, S., Komemushi, S., and Tominaga, Y.:** Enzymatic enrichment of arachidonic acid from *Mortierella* single-cell oil. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **75**, 1213-1217 (1998).
- Shimada, Y., Sugihara, A., Nakano, H., Kuramoto, T., Nagno, T., Gemba, M., and Tominaga, Y.:** Purification of docosahexaenoic acid by selective esterification of fatty acids from tuna oil with *Rhizopus delemar* lipase. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **74**, 97-101 (1997).
- Shimada, Y., Watanabe, Y., Samukawa, T., Sugihara, A., Noda, H., Fukuda, H., and Tominaga, Y.:** Conversion of vegetable oil to biodiesel using immobilized *Candida antarctica* lipase. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **76**, 789-793 (1999).
- Shimada, Y., Watanabe, Y., Sugihara, A., Tominaga, Y.:** Enzymatic alcoholysis for Biodiesel fuel production and application of the reaction to oil processing. *J. of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, **17**, 133-142, 2002.
- Smith, M.K.:** Process of producing esters. US Patent 2, 444-486, 1949.
- Sprules, F. J. and Price, D.:** Production of fatty esters. US Patent 2, 366-494, 1950.
- Srivastava, A. and Prasad, R.:** Triglycerides-based diesel fuels. *Renew. Sust. Energ. Rev.*, **4**, 111-133 (2000).
- Varese, R. and Varese, M.:** Methyl ester biodiesel: opportunity or necessity? *Inform*, **7**, 816-824 (1996).
- Watanabe, Y., Shimada, Y., Sugihara, A., Noda, H., Fukuda, H., and Tominaga, Y.:** Continuous production of biodiesel fuel from vegetable oil using immobilized *Candida antarctica* lipase. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **77**, 355-360 (2000).
- Wright, H. J., Segur, J. B., Clark, H. V., Cobura, S. K., Langdon, E. E., and DuPuis, R. N.:** A report on ester interchange. *Oil Soap*, **21**, 145-148 (1944).
- Wu, W. H., Foglin, T. A., Marmer, W. N., and Phillips, J. G.:** Optimizing production of ethyl esters of grease using 95% ethanol by response surface methodology. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **76**, 517-521 (1999).
- Yamane, K., Ueta, A., and Shimamoto, Y.:** Influence of physical and chemical properties of biodiesel fuel on injection, combustion and exhaust emission characteristics in a DI-CI engine. *Proc. 5th Int. Symp. On Diagnostics and Modeling of Combustion in Internal Combustion Engines (COMODIA 2001)*. Nagoya, p. 402-409 (2001).
- Ziejewski, M. and Kaufman, K. R.:** Laboratory endurance test of a sunflower oil blend in a diesel engine. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **60**, 1567-1573 (1983).
- Ziejewski, M., Kaufman, K. R., Schwab, A. W., and Pryde, E. H.:** Diesel engine evaluation of a nonionic sunflower oil-aqueous ethanol microemulsion. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **61**, 1620-1626 (1984).



Biodiesel

Um projeto de sustentabilidade econômica e sócio-ambiental para o Brasil

Luiz Pereira Ramos, Ph.D.

Professor Adjunto IV, Departamento de Química,
Universidade Federal do Paraná
lramos@quimica.ufpr.br

Karla Thomas Kucek, B.Sc.

Mestranda em Química Orgânica, Departamento
de Química, Universidade Federal do Paraná
k.kucek@hotmail.com

Anderson Kurunczi Domingos, B.Sc.

Mestrando em Química Orgânica, Departamento
de Química, Universidade Federal do Paraná
anderson@quimica.ufpr.br

Helena Maria Wilhelm, Ph.D.

Pesquisadora, Unidade Tecnológica de Química
Aplicada, Depto. de Química Aplicada, Instituto
de Tecnologia para o Desenvolvimento, LACTEC
helenaw@lactec.org.br

Ilustrações cedidas pelos autores

1 - Introdução

Desde o século passado, os combustíveis derivados do petróleo têm sido a principal fonte de energia mundial. No entanto, previsões de que esse recurso deva chegar ao fim, somadas às crescentes preocupações com o ambiente, têm instigado a busca de fontes de energia renovável (Ghassan *et al.*, 2003).

O Protocolo de Quioto, concebido durante o fórum ambiental Rio-92 e ratificado, desde então, por mais de 93 países, vem tentando mobilizar a comunidade internacional para que promova uma ação conjunta com o objetivo de estabilizar na atmosfera a concentração dos gases causadores do efeito estufa e, assim, limitar a interferência antropogênica sobre o sistema climático global (Greenpeace International, 2003). Infelizmente, os termos do referido acordo somente entrarão rigorosamente em vigor quando o conjunto de seus signatários somar, no mínimo, 55% do total de países emissores do globo, algo que somente será possível com a ratificação de, pelo menos, uma das grandes potências mundiais, a Rússia ou os Estados Unidos. Em pronunciamentos recentes, o Presidente da Rússia, Vladimir Putin, declarou estar ainda avaliando as condições que levarão o seu país a tomar tal decisão, demonstrando que, apesar da evidência de que o acúmulo desses gases na atmosfera comprometa fortemente o equilíbrio dos diferentes ecossistemas terrestres, interesses geopolíticos e/ou comerciais têm prevalecido so-

bre os mais eloqüentes interesses da humanidade.

O Brasil, apesar de não ser um grande emissor de gases poluentes, vem promovendo medidas condizentes com essa nova conjuntura, através do desenvolvimento e da atualização periódica de inventários nacionais sobre o tema (Ministério da Ciência e Tecnologia, 2002). No momento em que o mercado de carbono estiver regulamentado, esses inventários terão uma importância vital para que o país possa conquistar espaço e usufruir dessa nova estratégia de redistribuição de riquezas e de inclusão social.

Sabe-se que as metas estabelecidas pelo Protocolo de Quioto somente poderão ser alcançadas pelo uso sustentado da biomassa para fins energéticos. No entanto, recentes levantamentos demonstram que apenas 2,2% da energia consumida no mundo é proveniente de fontes renováveis (Pessuti, 2003), o que evidencia um extraordinário potencial para a exploração de outras fontes. Considerando-se apenas a biomassa proveniente de atividades agroindustriais, ou seja, resíduos agrícolas, florestais e agropecuários, calcula-se que o potencial combustível desse material seja equivalente a, aproximadamente, 6.587 milhões de litros de petróleo ao ano (Staiss e Pereira, 2001). Diante de todo esse potencial, tem havido uma crescente disseminação de projetos e de ações voltados para o uso de óleos vegetais e de resíduos urbanos e agroindustriais

para a geração de energia, particularmente por meio de projetos de co-geração (Cenbio, 2003).

2 - Óleos vegetais como fonte de energia renovável

Por se tratar de uma fonte de energia renovável e por seu uso sustentado não provocar danos ao meio ambiente, a biomassa tem atraído muita atenção nos últimos tempos (Ministério da Indústria e do Comércio, 1985; Ministério da Ciência e Tecnologia, 2002; U.S. Department of Energy, 1998). Dentre as fontes de biomassa prontamente disponíveis, os óleos vegetais têm sido largamente investigados como candidatos a programas de energia renovável, pois proporcionam uma geração descentralizada de energia e um apoio à agricultura familiar, criando melhores condições de vida (infra-estrutura) em regiões carentes, valorizando potencialidades regionais e oferecendo alternativas a problemas econômicos e sócio-ambientais de difícil solução.

A utilização de óleos vegetais *in natura* como combustível alternativo tem sido alvo de diversos estudos nas últimas décadas (Nag *et al.*, 1995; Piyaporn *et al.*, 1996). No Brasil, já foram realizadas pesquisas com os óleos virgens de macaúba, pinhão-manso, dendê, indaiá, buriti, pequi, mamona, babaçu, cotieira, tingui e pupunha (Barreto, 1982; Ministério da Indústria e do Comércio, 1985; Serruya, 1991) e nos testes realizados com esses óleos em caminhões e máquinas agrícolas, foi ultrapassada a meta de um milhão de quilômetros rodados (Ministério da Indústria e do Comércio, 1985). No entanto, esses estudos demonstraram a existência de algumas desvantagens no uso direto de óleos virgens: (a) a ocorrência de excessivos depósitos de carbono no motor; (b) a obstrução nos filtros de óleo e bicos injetores; (c) a diluição parcial do combustível no lubrificante; (d) o comprometimento da durabilidade do motor; e (e) um aumento considerável em seus custos de manutenção.

Outros autores (Goering e Fry, 1984; Kobmehl e Heinrich, 1998; Ghassan *et al.*, 2003) demonstraram que a alta viscosidade e a baixa volatilidade dos óleos vegetais *in natura* podem provocar sérios problemas ao bom funcionamento do motor. Dentre os problemas que geralmente aparecem após longos períodos de utilização, destacam-se a formação de depósitos de carbono por combustão incompleta, a diminuição da eficiência de lubrificação do óleo pela ocorrência de polimerização (no caso de óleos poli-insaturados) e a atomização ineficiente e/ou entupimento dos sistemas de injeção (Peterson *et al.*, 1983; Pryde, 1983; Ma e Hanna, 1999).

Para resolver as desconformidades descritas acima, houve um considerável investimento na adaptação dos motores para que o uso de óleos vegetais *in natura* pudesse ser viabilizado, particularmente na produção de energia elétrica em geradores movidos por motores estacionários de grande porte. Nesses casos, o regime de operação do motor é constante e isso facilita o ajuste dos parâmetros para garantir uma combustão eficiente do óleo vegetal, podendo ser utilizada, inclusive, uma etapa de pré-aquecimento (pré-câmaras) para diminuir a sua viscosidade e facilitar a injeção na câmara de combustão. No entanto, para motores em que o regime de funcionamento é variável (*e.g.*, no setor de transportes), foi necessário desenvolver uma metodologia de transformação química do óleo para que suas propriedades se tornassem mais adequadas ao seu uso como combustível. Assim, em meados da década de 70, surgiram as primeiras propostas de modificação de óleos vegetais através da reação de transesterificação (Figura 1), cujos objetivos eram os de melhorar a sua qualidade de ignição, reduzir o seu ponto de

fluidez, e ajustar os seus índices de viscosidade e densidade específica (Shay, 1993, Stournas *et al.*, 1995; Ma e Hanna, 1999).

3 - O biodiesel como alternativa para a matriz energética nacional

Por definição, biodiesel é um substituto natural do diesel de petróleo, que pode ser produzido a partir de fontes renováveis como óleos vegetais, gorduras animais e óleos utilizados para cocção de alimentos (fritura). Quimicamente, é definido como éster monoalquílico de ácidos graxos derivados de lipídeos de ocorrência natural e pode ser produzido, juntamente com a glicerina, através da reação de triacilgliceróis (ou triglicerídeos) com etanol ou metanol, na presença de um catalisador ácido ou básico (Schuchardt *et al.*, 1998; Zagonel e Ramos, 2001; Ramos, 1999, 2003). Embora essa tenha sido a definição mais amplamente aceita desde os primeiros trabalhos relacionados com o tema, alguns autores preferem generalizar o termo e associá-lo a qualquer tipo de ação que promova a substituição do diesel na matriz energética mundial, como nos casos do uso de: (a) óleos vegetais *in natura*, quer puros ou em mistura; (b) bioóleos, produzidos pela conversão catalítica de óleos vegetais (pirólise); e (c) microemulsões, que envolvem a injeção simultânea de dois ou mais combustíveis, geralmente imiscíveis, na câmara de combustão de motores do ciclo diesel (Ma e Hanna, 1999). Portanto, é importante frisar que, para os objetivos deste artigo, biodiesel é tão-somente definido como o produto da transesterificação de óleos vegetais que atende aos parâmetros fixados pelas normas ASTM D6751 (American Standard Testing Methods, 2003) e

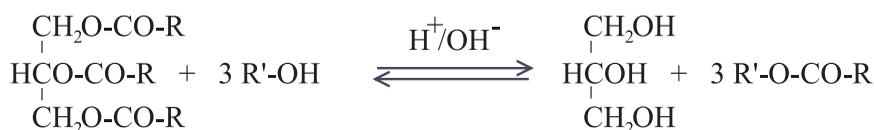


Figura 1. Reação de transesterificação de óleos vegetais e/ou gorduras animais.

DIN 14214 (Deutsches Institut für Normung, 2003), ou pela Portaria nº 255 da ANP (Agência Nacional do Petróleo, 2003) que, apesar de provisória, já estabelece as especificações que serão exigidas para que esse produto seja aceito no mercado brasileiro. A grande compatibilidade do biodiesel com o diesel convencional o caracteriza como uma alternativa capaz de atender à maior parte da frota de veículos a diesel já existente no mercado, sem qualquer necessidade de investimentos tecnológicos no desenvolvimento dos motores. Por outro lado, o uso de outros combustíveis limpos, como o óleo *in natura*, as microemulsões, o gás natural ou o biogás requerem uma adaptação considerável para que o desempenho exigido pelos motores seja mantido (Laurindo, 2003).

Do ponto de vista econômico, a viabilidade do biodiesel está relacionada com o estabelecimento de um equilíbrio favorável na balança comercial brasileira, visto que o diesel é o derivado de petróleo mais consumido no Brasil, e que uma fração crescente desse produto vem sendo importada anualmente (Nogueira e Pikman, 2002).

Em termos ambientais, a adoção do biodiesel, mesmo que de forma progressiva, ou seja, em adições de 2% a 5% no diesel de petróleo (Ministério da Ciência e Tecnologia, 2002), resultará em uma redução significativa no padrão de emissões de materiais particulados, óxidos de enxofre e gases que contribuem para o efeito estufa (Mittelbach *et al.*, 1985). Sendo assim, sua difusão, em longo prazo,

proporcionará maiores expectativas de vida à população e, como consequência, um declínio nos gastos com saúde pública, possibilitando o redirecionamento de verbas para outros setores, como educação e previdência. Cabe aqui ainda ressaltar que a adição de biodiesel ao petrodiesel, em termos gerais, melhora as características do combustível fóssil, pois possibilita a redução dos níveis de ruído e melhora a eficiência da combustão pelo aumento do número de cetano (Gallo, 2003).

Em diversos países, o biodiesel já é uma realidade. Na Alemanha, por exemplo, existe uma frota significativa de veículos leves, coletivos e de carga, que utilizam biodiesel derivado de plantações específicas para fins energéticos e distribuído por mais de 1.000 postos de abastecimento. Outros países também têm desenvolvido os seus programas nacionais de biodiesel e, como consequência, o consumo europeu de biodiesel aumentou em 200.000 ton. entre os anos de 1998 e 2000. Já nos Estados Unidos, leis aprovadas nos estados de Minnesota e na Carolina do Norte determinaram que, a partir de 1º/1/2002, todo o diesel consumido deveria ter a incorporação de, pelo menos, 2% de biodiesel em base volumétrica.

No Brasil, desde as iniciativas realizadas na década de 80, pouco se investiu nesse importante setor da economia, mas a reincidência de turbulências no mercado internacional do petróleo, aliada às pressões que o setor automotivo vem sofrendo dos órgãos ambientais, fez com que o Governo atual iniciasse um novo tra-

balho com vistas à utilizar óleos vegetais transesterificados na matriz energética nacional. Esse trabalho foi recentemente materializado na forma de um programa nacional, intitulado PROBIODIESEL (Portaria nº. 702 do MCT, de 30 de outubro de 2002), cujo lançamento solene foi realizado em Curitiba durante a cerimônia de abertura do Seminário Internacional de Biodiesel (24 a 26 de outubro, Blue Tree Towers Hotel). Naquela mesma ocasião, foi também divulgada a criação do CERBIO, Centro Nacional de Referência em Biocombustíveis, nas dependências do Tecpar, em Curitiba. A missão do CERBIO será a de desenvolver o conceito de biocombustíveis em sua plenitude, desde a certificação de produtos até o desenvolvimento tecnológico de novas rotas que contribuam para o aumento da viabilidade e competitividade técnica do biodiesel nacional.

Ao longo dos últimos anos, o PROBIODIESEL vem se desenvolvendo por meio de ações integradas entre instituições de tecnologia, ensino e pesquisa, e empresas e associações direta ou indiretamente ligadas ao tema, sob a forma de grupos de trabalho que integram a chamada Rede Brasileira de Biodiesel. Esse programa tem como principal objetivo promover o desenvolvimento das tecnologias de produção e avaliar a viabilidade e a competitividade técnica, sócio-ambiental e econômica do biodiesel para os mercados interno e externo, bem como de sua produção e distribuição espacial nas diferentes regiões do país (Andrade, 2003; Ministério da Ciência e Tecnologia, 2002).

Tabela 1. Número de iodo e composição química em ácidos graxos de alguns dos principais óleos vegetais e gorduras animais disponíveis para a produção de biodiesel (adaptado de Alsberg e Taylor, 1928).

Fonte	Número de Iodo	Principais Ácidos Graxos						
		Láurico	Mirístico	Palmítico	Esteárico	Oléico	Linoléico	Linolênico
Sebo bovino	38-46	-	2,0	29,0	24,5	44,5	-	-
Banha (suínos)	46-70	-	-	24,6	15,0	50,4	10,0	-
Côco	8,10	45,0	20,0	5,0	3,0	6,0	-	-
Oliva	79-88	-	-	14,6	-	75,4	10,0	-
Amendoim	83-100	-	-	8,5	6,0	51,6	26,0	-
Algodão	108-110	-	-	23,4	-	31,6	45,0	-
Milho	111-130	-	-	6,0	2,0	44,0	48,0	-
Flax	173-201	-	3,0	6,0	-	-	74,0	17,0
Soja	137-143	-	-	11,0	2,0	20,0	64,0	3,0

4 - Principais matérias-primas para a produção de biodiesel

De uma forma geral, pode-se afirmar que monoalquil-ésteres de ácidos graxos podem ser produzidos a partir de qualquer tipo de óleo vegetal (Tabela 1), mas nem todo óleo vegetal pode (ou deve) ser utilizado como matéria-prima para a produção de biodiesel. Isso porque alguns óleos vegetais apresentam propriedades não ideais, como alta viscosidade ou alto número de iodo, que são transferidas para o biocombustível e que o tornam inadequado para uso direto em motores do ciclo diesel. Portanto, a viabilidade de cada matéria-prima dependerá de suas respectivas competitividades técnica, econômica e sócio-ambiental, e passam, inclusive, por importantes aspectos agrônômicos, tais como: (a) o teor em óleos vegetais; (b) a produtividade por unidade de área; (c) o equilíbrio agrônômico e demais aspectos relacionados com o ciclo de vida da planta; (d) a atenção a diferentes sistemas produtivos; (e) o ciclo da planta (sazonalidade); e (f) sua adaptação territorial, que deve ser tão ampla quanto possível, atendendo a diferentes condições edafoclimáticas (Ramos, 1999, 2003).

Dada a grandeza do agronegócio da soja no mercado brasileiro, é relativamente fácil e imediado reconhecer que essa oleaginosa apresenta o maior potencial para servir de modelo para o desenvolvimento de um programa nacional de biodiesel. Apenas como exemplo, dados divulgados pela Abiove (Associação Brasileira dos Produtores de Óleos Vegetais) demonstram que o setor produtivo da soja já está preparado para atender à demanda nacional de misturar até 5% de biodiesel no diesel de petróleo, sendo que proporções superiores a esta mereceriam uma nova avaliação para que não haja dúvidas quanto ao abastecimento de óleo a esse novo setor da economia. Por outro lado, segundo da-

dos oficiais da Embrapa (Peres e Junior, 2003), o Brasil apresenta um potencial de 90 milhões de hectares disponíveis, em áreas degradadas e/ou não exploradas, para a expansão da atual fronteira agrícola. Considerando-se apenas a utilização da soja como matéria-prima para a produção de biodiesel, serão necessários apenas 3 milhões de hectares, ou 1,8 bilhões de litros de óleo, para a implementação do B5 (mistura composta de 5% de biodiesel e 95% do petrodiesel), o que culminaria na geração de cerca de 234 mil empregos diretos e indiretos.

Além da soja, várias outras oleaginosas (*e.g.*, Tabela 1), que ainda se encontram em fase de avaliação e desenvolvimento de suas cadeias produtivas, podem ser empregadas para a produção do biodiesel (Parente, 2003). A região norte, por exemplo, apresenta potencial para uso de dendê, babaçu e soja; a região nordeste, de babaçu, soja, mamona, dendê, algodão e coco; a região centro-oeste, de soja, mamona, algodão, girassol, dendê e gordura animal; a região sul, de soja, colza, girassol e algodão; e a região sudeste, de soja, mamona, algodão e girassol (Campos, 2003; Peres e Junior, 2003). Várias dessas oleaginosas já tiveram as suas respectivas competitividades técnica e sócio-ambiental demonstradas para a produção de biodiesel, restando, na maioria dos casos, um estudo agrônômico mais aprofundado que ratifique os estudos de viabilidade.

Deve-se ainda destacar que a inserção do biodiesel na matriz energética nacional representa um poderoso elemento de sinergia para com o agronegócio da cana, cujo efeito será extremamente benéfico para a economia nacional (Ramos, 1999, 2003). A produção de etanol é expressiva em, praticamente, todas as regiões do país, e o novo programa somente terá a contribuir para o aumento da competitividade do setor, valendo-se, inclusive, da rede de distribuição já existente e do excelente desempenho das tecnologias desenvolvidas para a ca-

deia produtiva da cana (Campos, 2003). Nesse contexto, o Brasil se encontra em uma condição que país algum jamais esteve na história do mundo globalizado. Com a evidente decadência das fontes fósseis, nenhuma outra região tropical tem porte e condições tão favoráveis para assumir a posição de um dos principais fornecedores de biocombustíveis e tecnologias limpas para o século XXI (Vidal, 2000).

5 - O processo de produção de biodiesel por catálise homogênea em meio alcalino

A transesterificação de óleos vegetais ou gordura animal, também denominada de alcoólise, pode ser conduzida por uma variedade de rotas tecnológicas em que diferentes tipos de catalisadores podem ser empregados, como bases inorgânicas (hidróxidos de sódio e potássio e bases de Lewis), ácidos minerais (ácido sulfúrico), resinas de troca iônica (resinas catiônicas fortemente ácidas), argilominerais ativados, hidróxidos duplos lamelares, superácidos, superbases e enzimas lipolíticas (lipases) (Schuchardt *et al.*, 1998; Ramos, 2003). Não há dúvidas de que algumas dessas rotas tecnológicas, particularmente aquelas que empregam catalisadores heterogêneos, apresentam vantagens interessantes como a obtenção de uma fração glicerínica mais pura, que não exija grandes investimentos de capital para atingir um bom padrão de mercado. Porém, é também correta a afirmação de que a catálise homogênea em meio alcalino ainda prevalece como a opção mais imediata e economicamente viável para a transesterificação de óleos vegetais (Zagonel e Ramos, 2001; Ramos, 2003). Um fluxograma simplificado do processo de produção de biodiesel, utilizando a transesterificação etélica em meio alcalino como modelo, encontra-se apresentado na Figura 2.

Seja qual for a rota tecnológica escolhida, a transesterificação de óleos vegetais corresponde a uma reação reversível, cuja cinética é

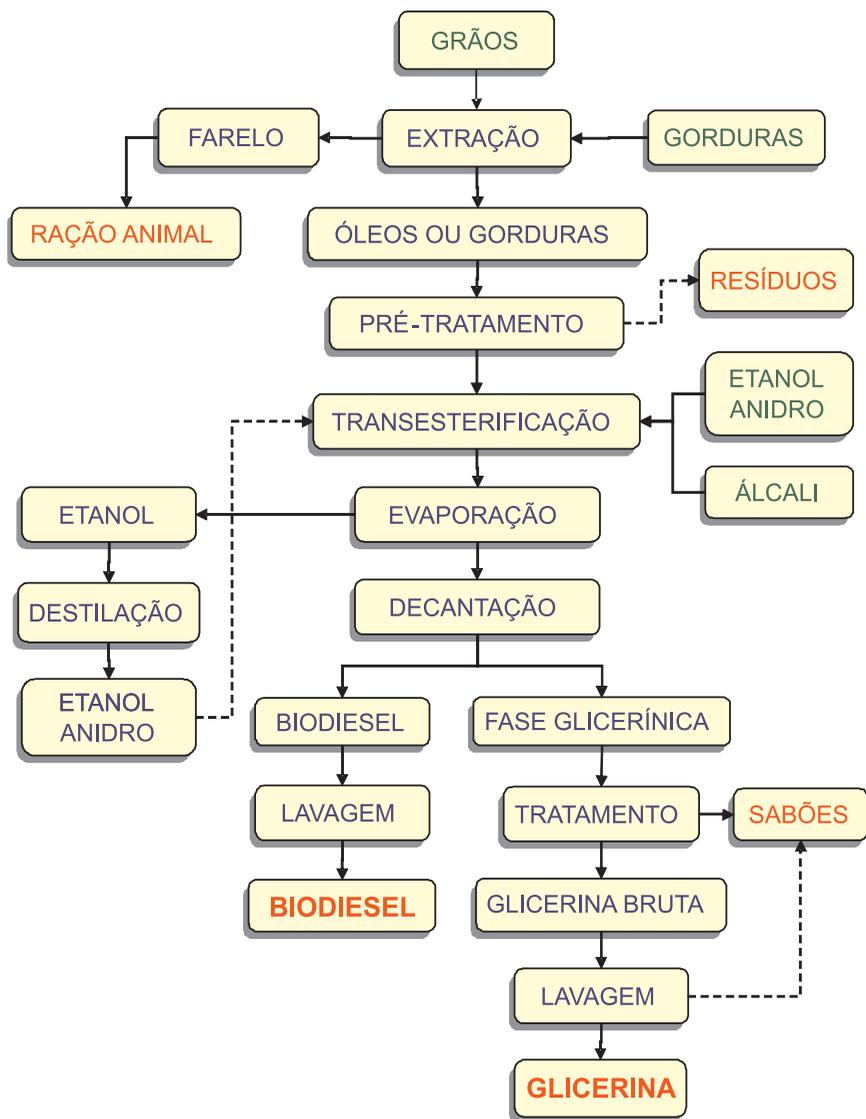


Figura 2. Fluxograma simplificado de produção de ésteres etílicos a partir de óleos vegetais e gordura animal.

regida pelo princípio enunciado em 1888 pelo químico francês Henry-Louis Le Chatelier (1850-1936) (Figura 1). Portanto, o rendimento da reação dependerá do deslocamento do equilíbrio químico em favor dos ésteres, através da otimização de fatores, tais como a temperatura de reação, a concentração e caráter ácido-base do catalisador, bem como o excesso estequiométrico do agente de transesterificação (álcool). Porém, conversões totais serão literalmente impraticáveis em uma única etapa reacional, pois, além de reversível, tem-se a ocorrência de reações secundárias como a saponificação. Para limitar a presença de triacilgliceróis não reagidos além dos limites tolerados pelo motor, muitos processos recorrem

à condução da reação em duas etapas sequenciais, que garantam taxas de conversão superiores a 98%. Por outro lado, a eliminação de sabões, catalisador residual e glicerol livre somente é possível através de etapas eficientes de lavagem.

De acordo com a literatura, a reação de obtenção do éster metílico exige um excesso estequiométrico de metanol igual a 100% (razão molar álcool:óleo de 6:1), e uma quantidade de catalisador alcalino equivalente a 0,5% a 1,0% em relação à massa de óleo, para que sejam obtidos rendimentos superiores a 95% (Freedman *et al.*, 1986). No entanto, duas observações limitam a simples aplicação de uma recomendação como esta: (a) primeiramente, a matéria-prima a ser

utilizada em cada região é diferente e isso implica na necessidade de estudos localizados, que permitam uma otimização realística ligada a avaliações confiáveis de toda a cadeia produtiva; e (b) as condições utilizadas para a reação de metanolise não podem ser transferidas para situações em que outros álcoois, como o etanol, sirvam de modelo. Com efeito, a transesterificação com metanol é tecnicamente mais viável do que a com etanol comercial, porque a água existente no etanol (4%-6%) retarda a reação. O uso de etanol anidro efetivamente minimiza esse inconveniente (Figura 2), embora não implique solução para o problema inerente à separação da glicerina do meio de reação que, no caso da síntese do éster metílico, é indiscutivelmente muito mais facilitada (Freedman *et al.*, 1986; Schuchardt *et al.*, 1998; Ramos, 1999). No entanto, basta um ajuste nas condições de reação para que a separação de fases aconteça espontaneamente, sendo que a eficiência do processo de decantação (da fração glicerínica) pode ser acelerada pelo uso de centrífugas contínuas, auxiliadas ou não pela adição de compostos tensoativos (Ramos, 2003).

O processo de produção de biodiesel deve reduzir ao máximo a presença de contaminações no produto, como glicerina livre e ligada, sabões ou água (Figura 2). No caso da glicerina, reações de desidratação que ocorrem durante a combustão podem gerar acroleína, um poluente atmosférico muito perigoso, que pode, devido a sua reatividade, envolver-se em reações de condensação, que acarretam um aumento na ocorrência de depósitos de carbono no motor (Mittelbach *et al.*, 1985). Sabões e ácidos graxos livres acarretam a degradação de componentes do motor, e a umidade, desde que acima de um limite tolerável, pode interferir na acidez do éster por motivar a sua hidrólise sob condições não ideais de estocagem. Por essas e outras razões, é imprescindível que sejam definidas especificações rígidas para o biodiesel, de forma que o sucesso do programa não venha a ser compro-

metido por ocorrências associadas ao mau controle de qualidade do produto.

Independentemente da rota tecnológica, a aceitação do biodiesel no mercado precisa ser assegurada e, para isso, é indispensável que esse produto esteja dentro das especificações internacionalmente aceitas para o seu uso. No Brasil, esses parâmetros de qualidade encontram-se pré-fixados pela Portaria nº. 255 da ANP, cuja proposta foi baseada em normas já existentes na Alemanha (DIN) e nos Estados Unidos (ASTM). Tais características e/ou propriedades, determinantes dos padrões de identidade e qualidade do biodiesel, incluem ponto de fulgor, teor de água e sedimentos, viscosidade, cinzas, teor de enxofre, corrosividade ao cobre, número de cetano, ponto de névoa, resíduo de carbono, número de acidez, curva de destilação (ou a temperatura necessária para a recuperação de 90% do destilado), estabilidade à oxidação, teor de glicerina livre e total, cor e aspecto (Agência Nacional do Petróleo, 2003). Dentre esses parâmetros, alguns têm merecido críticas da comunidade científica por não apresentarem aplicação direta ao biodiesel, como o índice de corrosividade ao cobre e a curva de destilação. Por essa razão, a especificação definida pela portaria é ainda provisional e poderá ser modificada em função de novas argumentações e dados experimentais gerados pela comunidade científica.

Um aspecto extremamente importante da Portaria nº 255 da ANP está relacionado com as limitações que oferece para o aproveitamento de todos os óleos vegetais que se encontram disponíveis no território nacional. No entanto, é importante esclarecer que a especificação define a qualidade do produto a ser utilizado puro, ou seja, sem a sua diluição com diesel de petróleo. Por outro lado, se a concepção do programa nacional é a de facultar o uso de misturas dos tipos de B2 a B20, restringindo o uso de B100 apenas a situações especiais (como

na geração de energia elétrica em grupo-geradores), talvez fosse adequada (e possível) a flexibilização das especificações com vistas a uma maior inserção das diferentes oleaginosas que compõem o conjunto de alternativas regionais de nosso território. Essa flexibilização estaria, portanto, restrita somente ao uso do biodiesel em misturas, valendo-se do fator de diluição que a razão volumétrica definida pela mistura proporciona (Ramos, 2003). Vale ressaltar que a adição de um biodiesel de qualidade ao diesel, até um limite de 20% (B20), não modifica drasticamente as suas propriedades e não o desqualifica perante a Portaria nº. 310 da ANP, cujo conteúdo estabelece as especificações para comercialização de óleo diesel automotivo em todo o território nacional. Obviamente, tal hipótese precisa ser estudada em todas as suas implicações, pois precisam ser dadas garantias para que a credibilidade do programa não sofra o impacto de serem consideradas experiências mal sucedidas possíveis falhas no funcionamento do motor e o subsequente aumento nos seus custos de manutenção.

Da mesma forma como foram definidos alguns aspectos agrônomicos essenciais para que um determinado óleo vegetal apresente competitividade como matéria-prima para a produção de biodiesel, importantes aspectos tecnológicos também precisam ser atendidos e estes estão relacionados: (a) à complexidade exigida para o processo de extração e tratamento do óleo; (b) à presença de componentes indesejáveis no óleo, como é o caso dos fosfolipídeos presentes no óleo de soja; (c) ao teor de ácidos graxos poli-insaturados; (d) ao tipo e teor de ácidos graxos saturados; e (e) ao valor agregado dos co-produtos, como hormônios vegetais, vitaminas, anti-oxidantes, proteína e fibras de alto valor comercial.

Diferentes oleaginosas apresentam diferentes teores em óleos vegetais (Tabela 1) e a complexidade exigida para a extração do óleo pode contribuir negativamente para

a viabilidade do processo (Alsberg e Taylor, 1928). Oleaginosas de baixo teor de óleo, como a soja, exigem procedimentos de extração caros e relativamente complexos que praticamente restringem a viabilidade dessa matéria-prima àquelas regiões em que já exista uma razoável capacidade instalada para o esmagamento de grãos. Porém, oleaginosas de maior teor em óleos vegetais, cujos processos de extração sejam mais simplificados, certamente apresentarão melhor competitividade econômica por não exigirem a instalação de operações unitárias complexas para esse objetivo. Por outro lado, a qualidade do óleo poderá exigir uma etapa de refino para que também a qualidade no produto final seja garantida. Esse é certamente o caso da soja, que depende do refino para reduzir a presença de gomas e fosfolipídeos no biodiesel. Mais uma vez, é provável que essa observação tenha pouco significado para regiões onde a agroindústria da soja esteja verticalizada ao óleo refinado, mas, onde não haja esse potencial agroindustrial, seria desejável que as matérias-primas selecionadas para a produção não apresentassem tal limitação e pudessem sofrer a alcoólise sem exigir a implantação de uma unidade de refino. Há evidências de que alguns óleos vegetais podem oferecer essa vantagem, como os de girassol e de várias espécies de palmáceas (óleos laurílicos).

O tipo e o teor de ácidos graxos presentes no óleo vegetal (Tabela 1) têm um efeito marcante sobre a estabilidade do biodiesel diante do armazenamento e da oxidação. Por exemplo, quedas bruscas na temperatura ambiente promovem o aumento da viscosidade e a cristalização de ésteres graxos saturados que, eventualmente, podem causar o entupimento de filtros de óleo e sistemas de injeção. A tendência à "solidificação" do combustível é medida através dos pontos de névoa e de fluidez (ou de entupimento), que devem ser tanto mais baixo quanto possível. Abaixamentos no

ponto de fluidez, muitas vezes motivados pela aditivação de inibidores de cristalização (Stournas *et al.*, 1995; Ramos, 2003), representam menores restrições do biocombustível à variações de temperatura, evitando problemas de estocagem e de utilização em regiões mais frias. Obviamente, esse problema não é exclusivo do biodiesel, pois o diesel de petróleo contém parafinas que apresentam tipicamente o mesmo comportamento.

A formação de depósitos por precipitação também ocorre em função do envelhecimento e/ou oxidação do biodiesel. Testes realizados pela Bosch (Dabague, 2003), em parceria com a ANFAVEA (Associação Nacional dos Fabricantes de Veículos Automotores), AEA (Associação Brasileira de Engenharia Automotiva) e Sindipeças (Sindicato Nacional da Indústria de Componentes para Veículos Automotores), constataram que a degradação oxidativa do biodiesel gera resiniificação que, por aderência, constitui uma das principais causas da formação de depósitos nos equipamentos de injeção. Em decorrência desse fenômeno, foi também observada uma queda no desempenho, aumento da susceptibilidade à corrosão e diminuição da vida útil dos motores.

O ranço oxidativo está diretamente relacionado com a presença de ésteres monoalquílicos insaturados. Trata-se da reação do oxigênio atmosférico com as duplas ligações desses ésteres, cuja reatividade aumenta com o aumento do número de insaturações na cadeia (Moretto e Fett, 1989). Assim, por ser relativamente insaturado, o biodiesel derivado do óleo de soja é muito susceptível à oxidação. Os ácidos linoleico e linolênico, que, juntos, correspondem a mais de 61% da composição desse óleo, apresentam, respectivamente, duas e três duplas ligações, que podem reagir facilmente com o oxigênio.

A oxidação de óleos insaturados representa um processo relativamente complexo que envolve reações entre radicais livres e oxigê-

nio molecular. Todo esse processo é geralmente resumido em três etapas, denominadas de iniciação, propagação e finalização. O processo de polimerização pode ser iniciado por traços de metais, calor (termólise), luz (fotólise) ou radicais hidroxila e hidroperoxila, gerados pela cisão homolítica de moléculas de água expostas à radiação (Kumarathasan *et al.*, 1992).

Os peróxidos e hidroperóxidos produzidos através da reação de auto-oxidação podem se polimerizar com outros radicais e produzir moléculas de elevada massa molar, sedimentos insolúveis, gomas e, em alguns casos, pode quebrar a cadeia do ácido graxo oxidado, produzindo ácidos de cadeias menores e aldeídos (Prankl e Schindlbauer, 1998). Estudos anteriores (Clark *et al.*, 1984; Tao, 1995; System Lab Services, 1997) constataram que a formação desses ácidos pode estar ligada à corrosão do sistema combustível dos motores porque, devido à alta instabilidade dos hidroperóxidos, eles apresentam forte tendência a atacar elastômeros.

A maioria dos trabalhos até então realizados sobre a estabilidade diante da oxidação do biodiesel referem-se ao estudo de ésteres metílicos (Prankl e Schindlbauer, 1998; Ishido *et al.*, 2001; Pedersen e Ingermarsson, 1999), visto que a maioria dos países que instituíram o uso desse biocombustível não apresenta disponibilidade nem infra-estrutura para produzir etanol como o Brasil. Esses trabalhos têm confirmado que, de um modo geral, o biodiesel de natureza metílica se oxida após curtos períodos de estocagem, e que sua inércia química está diretamente relacionada com os óleos vegetais empregados na sua produção (Prankl e Schindlbauer, 1998).

Um dos meios mais comumente utilizados para se inferir sobre a susceptibilidade de um determinado óleo à oxidação é a avaliação de seu número de iodo. O número de iodo revela o número de insaturações de uma determinada amostra e

esse valor constitui um dos parâmetros de identidade dos óleos vegetais. Sendo assim, diferentes tipos de biodiesel apresentam números de iodo semelhantes aos dos triglicerídeos de origem. No entanto, deve-se salientar que, quando o objetivo é avaliar a estabilidade à oxidação de um dado óleo, as informações obtidas através desse método não são adequadas, pois o número de iodo não discrimina que compostos estão contribuindo para o valor encontrado. Desse modo, há óleos diferentes com números de iodo semelhantes, porém, com estabilidades à oxidação consideravelmente distintas. Para se inferir previsões acerca da estabilidade à oxidação de um dado óleo é, portanto, necessário que se conheça a sua composição percentual em ácidos graxos, o que só é possível através do emprego de métodos cromatográficos de análise.

Somente através do conhecimento pleno das propriedades que determinam os padrões de identidade e a qualidade do biodiesel é que será possível estabelecer parâmetros de controle que garantirão a qualidade do produto a ser incorporado na matriz energética nacional.

6 - Aspectos ambientais relacionados com o uso do biodiesel

Sabe-se que o aumento na concentração dos gases causadores do efeito estufa, como o dióxido de carbono (CO₂) e o metano (CH₄), tem acarretado sérias mudanças climáticas no planeta. Efeitos como o aumento da temperatura média global, as alterações no perfil das precipitações pluviométricas e a elevação do nível dos oceanos poderão ser catastróficos frente à contínua tendência de aumento da população mundial (Peterson e Hustrulid, 1998; Shay, 1993). Nesse sentido, a inserção de combustíveis renováveis em nossa matriz energética precisa ser incentivada para frear as emissões causadas pelo uso continuado de combustíveis fósseis.

Vários estudos têm demonstrado que a substituição do diesel de petróleo por óleos vegetais transesterificados reduziria a quantidade de CO₂ introduzida na atmosfera. A redução não se daria exatamente na proporção de 1:1, pois cada litro de biodiesel libera cerca de 1,1 a 1,2 vezes a quantidade de CO₂ liberada na atmosfera por um litro de diesel convencional. Todavia, diferentemente do combustível fóssil, o CO₂ proveniente do biodiesel é reciclado nas áreas agricultáveis, que geram uma nova partida de óleo vegetal para um novo ciclo de produção. Isso acaba proporcionando um balanço muito mais equilibrado entre a massa de carbono fixada e aquela presente na atmosfera que, por sua vez, atua no chamado efeito estufa. Portanto, uma redução real no acúmulo de CO₂ somente será possível com a diminuição do uso de derivados do petróleo. Para cada quilograma de diesel não usado, um equivalente a 3,11 kg de CO₂, mais um adicional de 15% a 20%, referente à sua energia de produção, deixará de ser lançado na atmosfera. Foi também estimado que a redução máxima na produção de CO₂, devido ao uso global de biodiesel, será de, aproximadamente, 113-136 bilhões de kg por ano (Peterson e Hustrulid, 1998).

A utilização de biodiesel no transporte rodoviário e urbano oferece grandes vantagens para o meio ambiente, tendo em vista que a emissão de poluentes é menor que a do diesel de petróleo (Masjuk e Sapuan, 1995; Clark *et al.*, 1984). Chang *et al.* (1996) demonstraram que as emissões de monóxido e dióxido de carbono e material particulado foram inferiores às do diesel convencional, enquanto que os níveis de emissões de gases nitrogenados (NOx) foram ligeiramente maiores para o biodiesel. Por outro lado, a ausência total de enxofre confere ao biodiesel uma grande vantagem, pois não há qualquer emissão dos gases sulfurados (e.g., mercaptanas, dióxido de enxofre) normalmente detectados no escape dos motores movidos a diesel.

Outro aspecto de interesse ambiental está relacionado com as emissões de compostos sulfurados. Sabe-se que a redução do teor de enxofre no diesel comercial também reduz a viscosidade do produto a níveis não compatíveis com a sua especificação e que, para corrigir esse problema, faz-se necessária a incorporação de aditivos com poder lubrificante. Consumada a obrigatoriedade na redução dos níveis de emissão de compostos sulfurados a partir da combustão do diesel, a adição de biodiesel em níveis de até 5% (B5) corrigirá esta deficiência viscosimétrica, que confere à mistura propriedades lubrificantes vantajosas para o motor.

Trabalhos já desenvolvidos no Brasil na década de 80, quando foram utilizados vários óleos vegetais transesterificados, também demonstraram bons resultados quando utilizados em motores de caminhões e tratores, tanto puros quanto em misturas do tipo B30 (Ministério da Indústria e do Comércio, 1985). Mais recentemente, foram realizados testes no transporte urbano da cidade de Curitiba com ésteres metílicos de óleo de soja (Laurindo, 2003). Cerca de 80 mil litros de biodiesel foram cedidos pela American Soybean Association (EUA) e testados na forma da mistura B20, apresentando resultados bastante satisfatórios em relação ao controle. Os testes foram realizados em 20 ônibus de diferentes marcas durante três meses consecutivos, no primeiro semestre de 1998; ao final dos trabalhos, os resultados obtidos mostraram uma redução média da fumaça emitida pelos veículos de, no mínimo, 35% (Laurindo e Bussyguin, 1999).

O caráter renovável do biodiesel está apoiado no fato de as matérias-primas utilizadas para a sua produção serem oriundas de fontes renováveis, isto é, de derivados de práticas agrícolas, ao contrário dos derivados de petróleo. Uma exceção a essa regra diz respeito à utilização do metanol, derivado de petróleo, como agente transesterificante, sendo esta a matéria-prima mais abundantemente utilizada na Europa e nos Estados Unidos.

Isso significa que a prática adotada no Brasil, isto é, a utilização do etanol, derivado de biomassa, torna o biodiesel um produto que pode ser considerado como verdadeiramente renovável (Zagonel, 2000). Assim, por envolver a participação de vários segmentos da sociedade, tais como as cadeias produtivas do etanol e das oleaginosas, a implementação do biodiesel de natureza etílica no mercado nacional abre oportunidades para grandes benefícios sociais decorrentes do alto índice de geração de empregos, culminando com a valorização do campo e a promoção do trabalhador rural. Além disso, há ainda as demandas por mão-de-obra qualificada para o processamento dos óleos vegetais, permitindo a integração, quando necessária, entre os pequenos produtores e as grandes empresas (Campos, 2003).

5 - Conclusão

A intensidade com que o tema biodiesel tem sido abordado em reuniões políticas, científicas e tecnológicas tem dado testemunho do interesse com que a sociedade e o setor produtivo vem encarando essa nova oportunidade de negócios para o país. Com efeito, diante de tantos benefícios, como a criação de novos empregos no setor agroindustrial, a geração de renda, o fomento ao cooperativismo, a perspectiva de contribuição ao equilíbrio de nossa balança comercial e pelos comprovados benefícios ao meio ambiente, pode-se dizer que o biodiesel tem potencial para constituir um dos principais programas sociais do governo brasileiro, representando fator de distribuição de renda, inclusão social e apoio à agricultura familiar. No entanto, neste momento em que as bases do programa nacional estão sendo ainda definidas, o desenvolvimento de projetos de cunho científico e tecnológico, que possam oferecer maior segurança aos nossos tomadores de decisão, é, no mínimo, estrategicamente imprescindível ao país.

No que diz respeito à evolução do programa nacional de biocombustíveis, algumas ações governa-

mentais poderiam ser de extrema importância para acelerar o atendimento às suas principais metas tecnológicas: (a) instalação de uma unidade-piloto, desinteressada de qualquer ganho comercial e preferencialmente estabelecida em parceria com instituições públicas de pesquisa e desenvolvimento, para auxiliarem nos estudos de viabilidade técnica e econômica do biodiesel; (b) estabelecimento das especificações a serem exigidas para o licenciamento do produto (processo já iniciado pela ANP, através da **Portaria nº. 255**); (c) ampliação dos testes em frota cativa para dirimir quaisquer dúvidas que ainda persistam sobre o desempenho e a viabilidade do biodiesel, particularmente de natureza etílica, seja puro ou em misturas do tipo B2 a B20; e (d) abertura de linhas de financiamento para o desenvolvimento de novas rotas tecnológicas, com vistas a simplificar e/ou a otimizar o processo, a ampliação das perspectivas para a utilização de seus subprodutos e a diversificação da matéria-prima para atender a vocações regionais.

6 - Referências Bibliográficas

1. AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO. **Portarias de Qualidade, 2003**. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/leg/legislacao.asp>>
2. ALSBERG, C. L.; TAYLOR, A. E. The fats and oils, a general review. California: Food Research Institute, Stanford University, 1928
3. ANDRADE, E. B. Programa brasileiro de desenvolvimento tecnológico de combustíveis alternativos. In: SEMINÁRIO PARANAENSE DE BIODIESEL, 1., 2003, Londrina. **Anais eletrônicos...** Disponível em: <<http://www.tecpar.br/cerbio/Seminario-palestras.htm>> Acesso em: 23 de agosto de 2003.
4. AMERICAN SOCIETY TESTING METHODS. **D6751. USA, 2003**.
5. BARRETO, C. R. Óleo de dendê substitui petróleo como combustível e matéria-prima. **Petro & Química**, ano 5, n.50, Out/1982
6. CAMPOS, I. Biodiesel e Biomassa: duas fontes para o Brasil. **Revista de Ecologia do Século 21**, Rio de Janeiro, v.80, Disponível em: <<http://www.eco21.com.br/textos>> Acesso em: 26/08/2003.
7. CENBIO, CENTRO NACIONAL DE REFERÊNCIA EM BIOMASSA. **Banco de dados de biomassa no Brasil**. Disponível em: <<http://infoener.iee.usp.br/cenbio/biomassa.htm>> Acesso em: 27 de setembro de 2003.
8. CHANG, Y. Z. D.; GERPEN, V. H. J.; LEE, I.; JOHNSON, A. L.; HAMMOND, G. E.; MARLEY, J. S. Fuel properties and emissions of soybean oil esters as diesel fuel. **J. Am. Oil Chem. Soc.**, v.73, n.11, p.1549-1555, 1996.
9. CLARK, S. J.; WAGNER, L.; SCHROCK, M. D.; PIENNAAR, P. G. Methyl and ethyl soybean esters as renewable fuels for diesel engines. **J. Am. Oil Chem. Soc.**, v.61, n.10, p.1632-8, 1984.
10. DABAGUE, R. Programa de testes para o uso da mistura diesel/biodiesel. In: SEMINÁRIO PARANAENSE DE BIODIESEL, 1., 2003, Londrina. **Anais eletrônicos...** Disponível em: <<http://www.tecpar.br/cerbio/Seminario-palestras.htm>> Acesso em: 15 de setembro de 2003.
11. DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG E.V. 14214. Alemanha, 2003.
12. FREEDMAN, B.; BUTTERFIELD, R.; PRYDE, E. H. Transesterification kinetics of soybean oil. **J. Am. Oil Chem. Soc.**, v.63, n.10, p.1375-1380, 1986.
13. GALLO, W. L. R. Especificações de novos combustíveis: o papel da ANP. In: SEMINÁRIO PARANAENSE DE BIODIESEL, 1., 2003, Londrina. **Anais eletrônicos...** Disponível em: <<http://www.tecpar.br/cerbio/Seminario-palestras.htm>> Acesso em: 23 de agosto de 2003.
14. GHASSAN, T. A.; MOHAMAD I. AL-WIDYAN, B.; ALI O, A. Combustion performance and emissions of ethyl ester of a waste vegetable oil in a water-cooled furnace. **Appl. Thermal Eng.**, v.23, p.285-293, 2003.
15. GOERING, C. E.; FRY, B. Engine durability screening test of a diesel oil/ soy oil/ alcohol microemulsion fuel. **J. Am. Oil Chem. Soc.**, v.61, n.10, p.1627-1631, 1984.
16. GREENPEACE INTERNACIONAL – **Kyoto protocol**. Disponível em: <http://www.greenpeace.org/international_en/> Acesso em: 24/08/2003.
17. KOBMEHL, S. O.; HEINRICH, H. Assesment of the use of biofuels in passenger vehicles. **Sustainable agricultural for food, energy and industry**, p.867-875, 1998.
18. KUMARATHASAN, R.; RAJKUMAR, A. B.; HUNTER, N. R. Autoxidation and yellowing of methyl linolenate. **Prog. Lipid Res.**, v.31, n.2, p.109-126, 1992.
19. ISHIDO, E.; MINEMOTO, S.; ADACHI, S.; MATSUNO, R. Oxidations of linoleic acid and methyl linoleate mixed with saturated fatty acid or its methyl ester. Disponível em: <<http://www.ideallibrary.com>> Acesso em: 19/09/2003.
20. LAURINDO, J. C. Combustíveis alternativos no Tecpar e na UFPR. In: SEMINÁRIO PARANAENSE DE BIODIESEL, 1., 2003, Londrina. **Anais eletrônicos...** Disponível em: <<http://www.tecpar.br/cerbio/Seminario-palestras.htm>> Acesso em: 23 de agosto de 2003.
21. LAURINDO, J. C.; BUSSYGUIN, G. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE SOJA, 1999, Londrina. **Anais...** Londrina: Embrapa-Soja, 1999, p. 237.
22. MA, F.; HANNA, M. A. Biodiesel production: a review. **Biores. Technol.**, v.70, n.1, p.1-15, 1999.
23. MASJUK, H.; ZAKI, A. M.; SAPUAN, S. M. A rapid test to performance, emission and wear of a diesel engine fueled with palm oil diesel. **J. Am. Oil Chem. Soc.**, v.70, n.10, p.1021-1025, 1993.
24. MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA, **Primeiro inventário brasileiro de emissões antrópicas de gases de efeito estufa**. Brasília, 2002.

25. MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA, **Programa brasileiro de biocombustíveis: rede brasileira de biodiesel - PROBIODIESEL**. Brasília, 2002.
26. MINISTÉRIO DA INDÚSTRIA E DO COMÉRCIO, **Produção de Combustíveis Líquidos a Partir de Óleos Vegetais**. Brasília: Secretaria de Tecnologia Industrial, 1985, 364p.
27. MITTELBACH, M.; TRITTHART, P.; JUNEK, H. Diesel fuel derived from vegetable oils, II: emission tests using rape oil methyl ester. **Energy in Agriculture**, v.4, p.207-215, 1985.
28. MORETTO, E.; FETT, R. **Tecnologia de óleos e gorduras vegetais**. Rio de Janeiro: Varela, 1989.
29. NAG, A., BHATTACHARYA, S.; DE, K. B. New utilization of vegetable oils. **J. Am. Oil Chem. Soc.**, v.72, n.12, p.1591-1593, 1995.
30. NOGUEIRA, L. A. H.; PIKMAN, B. Biodiesel; novas perspectivas de sustentabilidade. **Conjuntura & Informação - Agência Nacional do Petróleo**, n.19, 2002. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/NXT/gateway.dll/doc/informe_ci> Acesso em: 25/08/2003.
31. PARENTE, E. J. S. **Biodiesel: Uma aventura tecnológica num país engraçado**. Fortaleza: Unigráfica, 2003.
32. PEDERSEN, J. R.; INGEMARSSON, A. Osidation of rapeseed oil, rapeseede methyl ester (RME) and diesel fuel studied with CG/MS. **Chemosphere**, v.38, n.11, p.2467-2474, 1999.
33. PERES, J. R. R.; JUNIOR, E. F. Insumos oleaginosos para o biodiesel: um diferencial entre a soja e o girassol. In: SEMINÁRIO PARANAENSE DE BIODIESEL, 1., 2003, Londrina. **Anais eletrônicos...** Disponível em: <<http://www.tecpar.br/cerbio/Seminario-palestras.htm>> Acesso em: 23 de agosto de 2003.
34. PESSUTI, O. A biomassa paranaense e sustentabilidade de novos sistemas produtivos. In: SEMINÁRIO PARANAENSE DE BIODIESEL, 1., 2003, Londrina. **Anais eletrônicos...** Disponível em: <<http://www.tecpar.br/cerbio/Seminario-palestras.htm>> Acesso em: 23 de agosto de 2003.
35. PETERSON, C. L.; AULD, D. L.; KORUS, R. A. Winter rape oil fuel for diesel engines: Recovery and utilization. **J. Am. Oil Chem. Soc.**, v.60, n.8, p.1579-1587, 1983.
36. PETERSON, C. L.; HUSTRULID, T. Cabon Cycle for Rapeseed Oil Biodiesel Fuels. **Biomass and Bioenergy**, v.14, n.2, p.91-101, 1998.
37. PRANKL, X.; SCHINDLBAUER, X. Oxidation stability of fatty acid methyl esters. In: EUROPEAN CONFERENCE ON BIOMASS FOR ENERGY AND INDUSTRY, 10, 1998, Würzburg, Germany. **Anais...** Würzburg: BLT, 1998. p. 1-5.
38. PRYDE, E. H. Vegetables oils as diesel fuels. **J. Am. Oil Chem. Soc.**, v.60, n.8, p.1557-1559, 1983.
39. PIYAPORN, K., JEYASHOKE, N.; KANIT, K. Survey of seed oils for use as diesel fuels. **J. Am. Oil Chem. Soc.**, v.73, n.4, p.471-474, 1996.
40. RAMOS, L. P. Aspectos técnicos sobre o processo de produção de biodiesel. In: SEMINÁRIO PARANAENSE DE BIODIESEL, 1., 2003, Londrina. **Anais eletrônicos...** Disponível em: <<http://www.tecpar.br/cerbio/Seminario-palestras.htm>> Acesso em: 23 de agosto de 2003.
41. RAMOS, L. P. Conversão de óleos vegetais em biocombustível alternativo ao diesel convencional. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE SOJA, 1999, Londrina. **Anais...** Londrina: Embrapa-Soja, 1999. p.233-236.
42. RAMOS, L. P. Produtos alternativos da soja: biocombustíveis e lubrificantes automotivos. In: CONGRESSO DE TECNOLOGIA E COMPETITIVIDADE DA SOJA NO MERCADO GLOBAL, 2000, Cuiabá. **Anais...** Cuiabá: Centro de Eventos do Pantanal, 2000. p. 111-116.
43. SCHUCHARDT, U., SERCHELI, R., VARGAS R. M. Transesterification of vegetable oils: a review. **J. Braz. Chem. Soc.**, v.9, p.199-210, 1998.
44. SERRUYA, H. Óleos Vegetais. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE QUÍMICA, 31, Recife, 1991. **Anais...** Recife: Universidade Federal de Pernambuco, 1991.
45. SHAY, E. G. Diesel fuel from vegetable oils: status and opportunities. **Biomass and Bioenergy**, v.4, p.227-242, 1993.
46. SYSTEM LAB SERVICES. **Final Report to the National Biodiesel Board**. USA, 1997.
47. STAISS, C.; PEREIRA, H. Biomassa, energia renovável na agricultura e no sector florestal. **Revista Agros**, n.1, 2001.
48. STOURNAS, S.; LOIS, E.; SERDARI, A. Effects of fatty acid derivatives on the ignition quality and cold flow of diesel fuel. **J. Am. Oil Chem. Soc.**, v.72, n.4, p.436-437, 1995.
49. TAO, Y. **Operation of cummins N-14 diesel on biodiesel: performance, emissions, and durability**. Nashville: National Biodiesel Board, Ortech Corporation, 1995. Relatório Técnico.
50. U.S. Department of Energy. **Biodiesel research progress 1992-1997**. Disponível em: <<http://www.epa.gov/epahome/resource.htm>> Acesso em 24/08/2003.
51. VIDAL, B. J. W. Brasil, civilização suicida. 1.ed. Brasília: Star Print, 2000.
52. ZAGONEL, G. F. **Obtenção e caracterização de biocombustíveis a partir da transesterificação etílica do óleo de soja**. Curitiba, 2000. 70 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná.
53. ZAGONEL, G. F.; PERALTA-ZAMORA, P. G.; RAMOS, L. P. Estudo de otimização da reação de transesterificação etílica do óleo de soja degomado. **Ciência e Tecnologia**, 2003 (no prelo).
54. ZAGONEL, G. F.; RAMOS, L. P. Produção de biocombustível alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleos vegetais. **Revista de Química Industrial**, v.717, p.17-26, 2001. 