

Catalisadores químicos utilizados na síntese de biodiesel



**Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
Embrapa Agroenergia
Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento**

Documentos 07

Catalisadores químicos utilizados na síntese de biodiesel

Patrícia Pinto Kalil Gonçalves Costa

Exemplares desta publicação podem ser adquiridos na:

Embrapa Agroenergia

Parque Estação Biológica, PqEB s/n, Brasília, DF

Fone: (61) 3448-4246

Fax: (61) 3448-1589

www.cnpae.embrapa.br

sac@cnpae.embrapa.br

Comitê de Publicações da Unidade

Presidente: José Manuel Cabral de Sousa Dias

Secretária-Executiva: Anna Leticia M. T. Pighinelli

Membros: Alice Medeiros de Lima, Larissa Andreani, Leonardo

Fonseca Valadares.

Supervisão editorial: José Manuel Cabral de Sousa Dias

Revisão de texto: José Manuel Cabral de Sousa Dias

Normalização bibliográfica: Maria Iara Pereira Machado

Tratamento de ilustrações:

Editoração eletrônica: Maria Goreti Braga dos Santos

Foto(s) da capa:

1ª edição - 2011

Todos os direitos reservados

A reprodução não-autorizada desta publicação, no todo ou em parte, constitui violação dos direitos autorais (Lei nº 9.610).

**Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Embrapa Agroenergia**

C 837 Costa, Patrícia Pinto Kalil Gonçalves

Catalisadores químicos utilizados na síntese de biodiesel /
por Patrícia Pinto Kalil Gonçalves Costa. – Brasília, DF: Embrapa
Agroenergia, 2011.

26 p. : il. – (Documentos / Embrapa Agroenergia, ISSN
2177-4439 ; 07).

1. Biodiesel – catalisadores químicos – síntese I. Título. II.

Série

662.669 - CDD

© Embrapa 2009

Autora

Patrícia Pinto Kalil Gonçalves Costa

Química, mestre em Química Orgânica, analista da Embrapa Agroenergia, Brasília, DF
patricia.costa@embrapa.br

Apresentação

O biodiesel foi introduzido na matriz energética nacional desde 2005 por meio do Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB). O processo que ainda hoje predomina para produção desse biocombustível é a reação de transesterificação metílica via catálise homogênea básica, empregando como catalisadores químicos KOH ou NaOH.

No entanto, essa catálise básica possui algumas desvantagens tais como a produção de sabões pela neutralização dos ácidos graxos livres ou pela saponificação de ésteres, bem como a dificuldade de purificação dos produtos formados. Visando sanar tais inconvenientes, novos catalisadores – comerciais e sintéticos – estão sendo testados de forma contínua.

A presente publicação tem como objetivo apresentar essa variedade de catalisadores químicos – homogêneos e heterogêneos – que estão sendo empregados na síntese de biodiesel, via transesterificação. Cabe ressaltar que o assunto não se esgota neste documento, tendo em vista que estudos mais recentes já estão disponíveis na literatura.

Manoel Teixeira Souza Júnior
Chefe-Geral

Sumário

Biodiesel	9
Síntese do Biodiesel: Reação de Transesterificação.....	9
Catálise na Reação de Transesterificação	9
Catálise Homogênea Básica	10
Catálise Homogênea Ácida	11
Fatores que Interferem na Transesterificação Homogênea de Triglicerídeos.....	12
Escolha do Álcool	12
Razão Molar	12
Efeito da Temperatura	12
Efeito da Agitação.....	12
Catálise Heterogênea.....	13
Zeólitas	13
Óxidos e Sais Inorgânicos)	15
Resinas Trocadoras de Íons	17
Compostos Orgânicos	17
Hidróxidos Duplos Lamelares, Hidroxissais Lamelares e Carboxilatos Lamelares.....	18
Transesterificação etílica utilizando catalisadores heterogêneos	19
Conclusão	20
Referências	20

Catalisadores químicos utilizados na síntese de biodiesel

Patrícia Pinto Kalil Gonçalves Costa

Biodiesel

A Resolução nº 07 de 2008 da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) estabelece as especificações do biocombustível, o qual deverá ter características físico-químicas semelhantes ao diesel mineral, para que possa substituí-lo, ainda que parcialmente.

Quimicamente, o biodiesel é constituído por ésteres metílicos ou etílicos de ácidos graxos, os quais são obtidos, respectivamente, pela reação de transesterificação dos triglicerídeos com metanol ou etanol.

Esta revisão bibliográfica tem como objetivo precípua apresentar a variedade de catalisadores químicos que vêm sendo empregados nas reações supracitadas para síntese de biodiesel.

Síntese do Biodiesel: Reação de Transesterificação

Transesterificação é o termo geral usado para descrever uma importante classe de reações orgânicas na qual um éster é transformado em outro através da troca dos grupos alcóxidos (VARGAS et al., 1998). Na transesterificação de óleos vegetais, um triglicerídeo reage com um álcool na presença de um catalisador, produzindo uma mistura de ésteres monoalquílicos de ácidos graxos e glicerol (Figura 1). O processo global de transesterificação é uma sequência de três reações reversíveis e consecutivas, em que os monoglicerídeos e os diglicerídeos são os intermediários (GERIS et al., 2007).

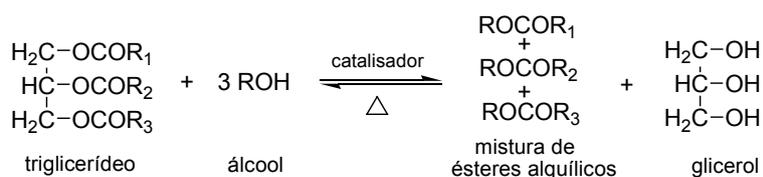


Figura 1. Transesterificação de um triglicerídeo.

Nessa reação, são necessários três mols de álcool para cada mol de triglicerídeo. Como a reação é reversível, faz-se necessário um excesso de álcool para forçar o equilíbrio para o lado dos produtos e aumentar o rendimento dos ésteres.

A glicerina formada é recuperada, e, posteriormente, pode ser aproveitada como insumo pelas indústrias farmacêuticas e de cosméticos (PARENTE, 2003).

Catálise na Reação de Transesterificação

Catálise é o estudo da mudança de velocidade de uma reação química devido à adição de uma substância – denominada catalisador –, que não é consumida durante o processo.

Catalisadores são substâncias que aumentam a velocidade de reação sem sofrerem modificação da sua natureza química no processo. Porém, sabe-se que os catalisadores utilizados na reação de transesterificação não são recuperados integralmente na maioria das vezes.

As reações que envolvem catalisadores podem ser classificadas em catálise homogênea – quando o catalisador e os reagentes constituem uma só fase – e catálise heterogênea – quando o catalisador e os reagentes apresentam mais de uma fase – sendo que esses catalisadores podem ter natureza ácida ou básica.

A seguir são descritos os tipos de processos catalíticos mais usados para a síntese de biodiesel.

Catálise Homogênea Básica

Denomina-se catálise homogênea básica quando se utiliza uma base como catalisador da reação. O emprego da catálise homogênea básica é preferível em processos industriais, pois o rendimento da transesterificação é elevado – mesmo em temperatura ambiente, é mais rápida, quando comparada com a catálise homogênea ácida – além dos catalisadores alcalinos serem mais facilmente manipuláveis e menos corrosivos que os catalisadores ácidos.

Os catalisadores básicos mais utilizados são os hidróxidos e alcóxidos de sódio ou de potássio (VICENTE et al., 2004; FREEDMAN et al., 1986). A figura 2 mostra o mecanismo de reação de catálise básica.

Na figura 2, o primeiro passo é a reação da base com álcool, produzindo o catalisador protonado e um alcóxido (Reação 2.1). O ataque nucleofílico do alcóxido à carbonila do triglicerídeo gera um complexo intermediário tetraédrico a partir do qual um ânion do diglicerídeo e o éster monoalquílico são formados (Reação 2.2). Posteriormente, o catalisador é desprotonado, formando o diglicerídeo, regenerando a espécie ativa (Reação 2.3) que, então, reagirá com uma segunda molécula de álcool, iniciando outro ciclo catalítico. Dessa forma, diglicerídeos e monoglicerídeos são convertidos pelo mesmo mecanismo em uma mistura de ésteres monoalquílicos e glicerol.

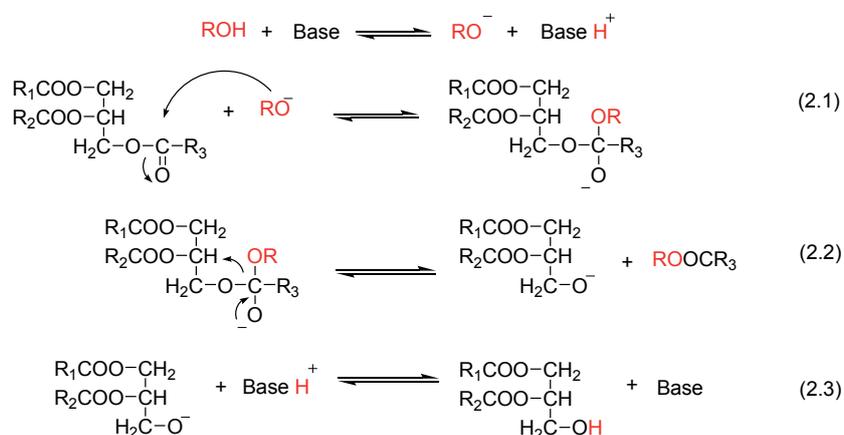


Figura 2. Mecanismo de transesterificação catalisado por bases.

A catálise básica, no entanto, possui a desvantagem de produzir sabões, tanto pela neutralização dos ácidos graxos livres quanto pela saponificação dos glicerídeos e/ou dos ésteres monoalquílicos formados (Figura 3). Essas reações secundárias são indesejáveis, pois consomem parte do catalisador, diminuindo o rendimento da transesterificação e dificultando o processo de separação do glicerol e a purificação do biodiesel (VARGAS et al., 1998).

Uma alternativa empregada, normalmente, para corrigir esse problema é utilizar um excesso de catalisador alcalino na reação, sendo que os sabões são, posteriormente, removidos com água (ONO; YOSHISHARU, 1979).

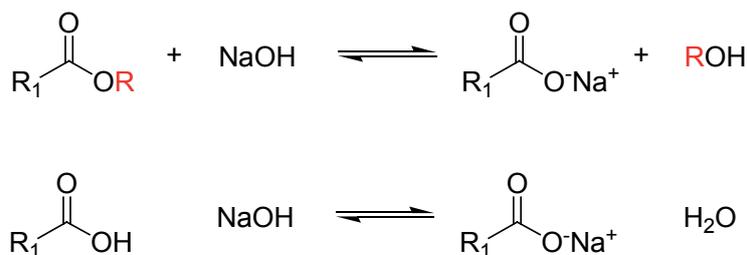


Figura 3. Reações secundárias que podem ocorrer durante a transesterificação de óleos vegetais.

Catálise Homogênea Ácida

Os ácidos de Brønsted são os mais utilizados na catálise homogênea ácida, dentre os quais se incluem o ácido clorídrico, sulfúrico (anidro) e sulfônicos (KILDIRAN et al., 1996; SILER-MARINKOVIC; TOMASEVIC, 1998). Esse método para a síntese de biodiesel pode ser empregado quando o óleo utilizado como matéria-prima possui alto teor de ácidos graxos livres e água.

A transesterificação em meio ácido fornece alto rendimento em ésteres monoalquílicos, entretanto, possui o inconveniente de requerer uma alta razão molar álcool/óleo, e de ser lenta, demandando longos períodos de síntese. A figura 4 apresenta o mecanismo de reação por via ácida.

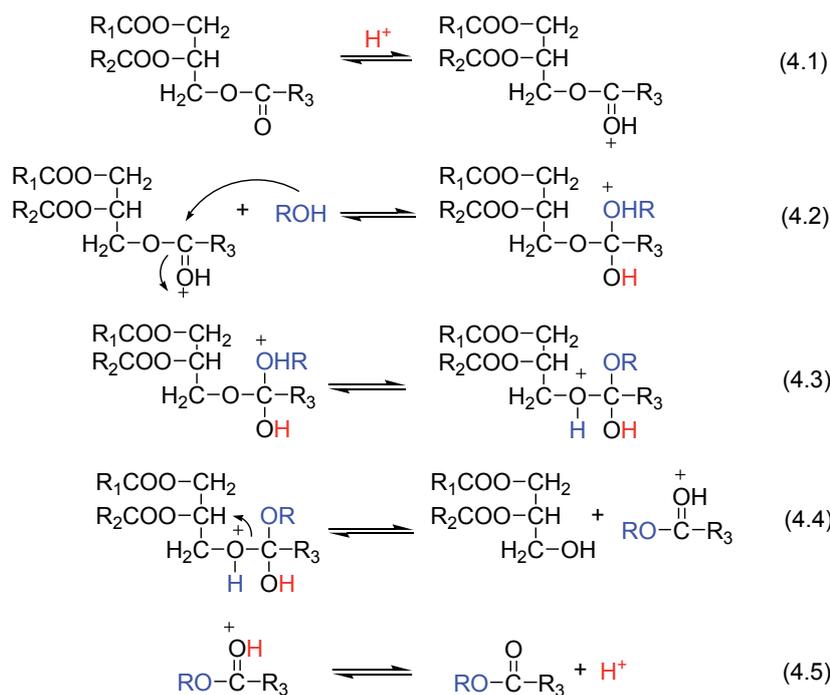


Figura 4. Mecanismo de transesterificação catalisado por ácidos.

O primeiro passo nessa catálise é ativação da carbonila, o que a torna susceptível ao ataque nucleofílico do álcool (Reações 4.1 e 4.2). Após a adição do nucleófilo ocorre um prototropismo intermolecular (Reação 4.3), o que permite a eliminação do grupo abandonador – diglicerídeo (Reação 4.4). A última etapa é a desprotonação da carbonila do novo éster formado (Reação 4.5).

Se houver água no meio reacional, uma possível reação secundária pode ser a hidrólise dos triglicerídeos, ou do éster formado que, conseqüentemente, leva à formação de ácidos carboxílicos (Figura 5). Essa formação competitiva de ácidos carboxílicos reduz o rendimento em ésteres monoalquílicos.

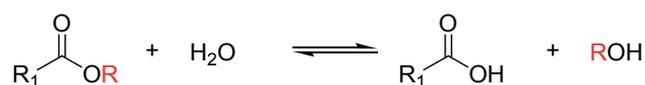


Figura 5. Reação de hidrólise de éster.

Fatores que Interferem na Transesterificação Homogênea de Triglicerídeos

Em geral, os estudos que versam sobre a reação de transesterificação buscam encontrar as condições para uma conversão máxima de óleos em ésteres de ácidos graxos, buscando maneiras para que se possa minimizar o custo e o tempo de reação, mas produzindo combustível de qualidade, compatível com as especificações da ANP.

Há diversos trabalhos, como o de Freedman e colaboradores (FREEDMAN et al., 1984), que visam obter informações sobre fatores que influenciam no resultado e na velocidade da reação, como o tipo de álcool, tipo e quantidade de catalisador, razão molar de álcool/óleo, tempo de reação, temperatura de reação, presença de umidade e ácidos graxos livres, entre outros.

Escolha do Álcool

O metanol é geralmente empregado na produção de biodiesel devido à simplicidade do processo, ou seja, tempo de reação reduzido, separação espontânea da glicerina dos ésteres metílicos e alta conversão dos triglicerídeos em ésteres. Além disso, tem um custo menor e é utilizado em pequeno excesso no processo. Entretanto, apresenta algumas desvantagens como alta toxicidade, sintetizado de fontes não renováveis e o país não tem autossuficiência na sua produção.

O uso do etanol mesmo com as suas desvantagens técnicas (maior tempo de reação, maior gasto energético e dificuldade de separação das fases) e econômicas frente ao metanol, torna-se atrativo sob o ponto de vista estratégico e ambiental. O etanol possui baixa toxicidade, é produzido de fontes renováveis (cana de açúcar) e sua produção é consolidada no país que é o segundo maior produtor mundial.

Razão Molar

Uma das variáveis de maior impacto sobre o rendimento reacional é a razão molar álcool/triglicerídeo. Estequiometricamente, são necessários três mols de álcool para cada mol de triglicerídeo, produzindo três mols de ésteres e um mol de glicerina. No entanto, para que o equilíbrio reacional seja deslocado favoravelmente ao sentido de formação dos produtos, o uso de álcool em excesso é necessário. Conversões máximas são observadas com o emprego de razões molares mínimas de 6:1 (MEHER et al., 2006; TOMASEVIC; SILER-MARINKOVIC, 2003). Por outro lado, razões molares álcool/óleo muito elevadas, interferem na separação entre as fases éster e glicérica.

Dessa forma, é necessário equacionar essa razão para que se tenha alto rendimento em ésteres com relativa facilidade de separação de fases.

Efeito da Temperatura

Temperaturas elevadas permitem rendimentos superiores em menores tempos. Porém é necessário avaliar se o gasto com a energia necessária para o aquecimento não excede os ganhos com a economia de tempo.

Efeito da Agitação

A agitação vigorosa é outro aspecto importante para a obtenção de altos rendimentos, uma vez que é imprescindível a homogeneização da mistura álcool/óleo vegetal para que a transesterificação proceda eficientemente.

No entanto, após a homogeneização do sistema, a agitação vigorosa pode causar a dispersão de gotículas de glicerol no meio reacional. Este fenômeno pode implicar em uma coalescência muito lenta do glicerol e, conseqüentemente, maior será o tempo requerido para separação do mesmo (VAN GERPEN et al., 2004).

Catálise Heterogênea

Devido a uma série de problemas no uso de catalisadores homogêneos – tais como: maior número de etapas (SUPPES et al., 2004); purificação dos produtos; possibilidade de corrosão do reator (catálise ácida); saponificação (catálise básica); atividade baixa frente a alcoóis de maior massa molar (CORMA et al., 1998) – a aplicação da catálise heterogênea tem sido estudada como alternativa para tornar o processo mais limpo, com melhor eficiência e viabilidade econômica e ambiental.

A catálise heterogênea é uma alternativa que pode contornar os problemas apontados, uma vez que facilita a purificação dos ésteres monoalquílicos, permite a reutilização dos catalisadores e minimiza a geração de efluentes. Além disso, facilita consideravelmente a recuperação e a purificação da glicerina.

O desempenho dos catalisadores heterogêneos está naturalmente relacionado com a natureza dos sítios ácidos ou básicos encontrados nestes materiais (DI SERIO et al., 2008). Para maior eficiência, os catalisadores heterogêneos devem apresentar elevada quantidade de sítios básicos na superfície (KIM et al., 2004), quando se trata da transesterificação básica, e uma elevada acidez superficial (MBARAKA et al., 2003), quando se refere à transesterificação ácida.

A atividade catalítica de sólidos que possuam sítios básicos de Brönsted está relacionada a fenômenos de interação entre o álcool usado como agente de transesterificação e a superfície do sólido catalítico. Desta forma, os alcóxidos são gerados na superfície através da troca de cátions como o sódio, em uma zeólita NaX, com o hidrogênio do álcool empregado na reação (Reação 6.1). No caso de sólidos básicos de Brönsted, que possuam em sua superfície um grupamento amônio quaternário (QN⁺OH⁻), também há a formação de alcóxidos, mediante a adsorção de álcool na superfície do catalisador (Reação 6.2). Já os catalisadores ácidos de Brönsted, homogêneos ou heterogêneos, são capazes de protonar o grupamento carbonila dos materiais graxos, levando à formação de carbocátions (Reação 6.3).

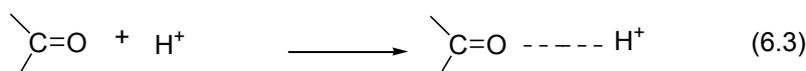
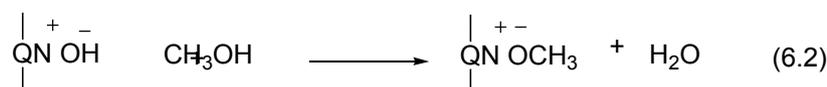
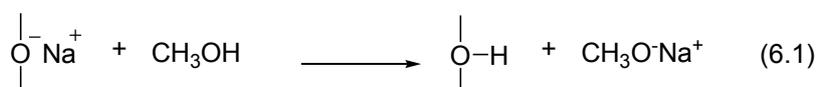


Figura 6. Fenômenos de interação em catalisadores de Brönsted: (6.1) interação de alcoóis com a superfície de uma zeólita básica; (6.2) adsorção de alcoóis na superfície de sólidos ácidos contendo sais de amônio quaternário; (6.3) protonação do grupo carbonila de materiais graxos por um ácido de Brönsted.

Nas seções que se seguem, é feita uma abordagem mais detalhada de referências que descrevem o uso de catalisadores heterogêneos na transesterificação de triglicerídeos. Com intuito de simplificar o texto e torná-lo mais objetivo, os catalisadores heterogêneos foram divididos nas seguintes classes: zeólitas, óxidos e sais inorgânicos, resinas trocadoras de íons, ácidos e bases orgânicos e materiais lamelares (CORDEIRO et al., 2011).

Zeólitas

Classicamente, o termo zeólita vinha sendo aplicado a aluminossilicatos cristalinos hidratados de estrutura aberta, constituídos por tetraedros de SiO₄ e AlO₄ ligados entre si por átomos de oxigênio. No entanto, esta definição foi recentemente expandida para qualquer estrutura tridimensional contendo átomos tetraedricamente coordenados (átomos T) uns aos outros através de átomos de oxigênio compartilhados, onde a densi-

dade estrutural seja menor que o limite de 21 átomos T por 1000 Å (CUNDY; COX, 2003). Estes materiais podem ser aplicados como catalisadores em reações que envolvam moléculas com diâmetro cinético inferior ao tamanho dos poros das zeólitas, que são da ordem de 1 nm (LUNA; SCHUCHARDT, 2001).

Conforme apresentado na Tabela 1, vários autores utilizaram zeólitas, bem como materiais obtidos por impregnação de metais em suas estruturas, como catalisadores heterogêneos para produção de biodiesel.

Tabela 1. Compilação de trabalhos que utilizam zeólitas como catalisador heterogêneo na transesterificação de triglicérides.

Catalisador heterogêneo	Razão molar (metanol/óleo)	Condições reacionais			Teor de éster (%)	Referências
		Temperatura (°C)	Tempo	Quantidade de catalisador (m/m %)		
ZnO	10:1	120	24h	10	83	Karmee e Chadha (2005)
ZnO e LaO (Zn/La 3:1)	36:1	200	1h50	2,3	96	Yan et al. (2009)
Sr(NO ₃) ₂ /ZnO	12:1	refluxo	5h	5	94,7	Yang e Xie (2008)
ZrO ₂ suportada em isopoli- e heteropoli-tungstatos (WO ₃ /ZrO ₂)	15:1	200	5h	15	97	Sunita et al. (2008)
SrO	12:1	65	30min	3	> 95	Liu et al. (2007)
CaO	6:1	65	5h	25	> 70	Nakatani et al. (2009)
CaO	27:1	t.a	24h	0,25 g de catalisador	99	Reddy et al. (2006)
Ca(OCH ₃) ₂	1:1	65	2h	2	98	Liu et al. (2008)
CaO suportado em sólidos mesoporos (SBA-14CaO)	12:1	60	1h	1	65,7 com óleo de mamoma	Albuquerque et al. (2008)
			5h		95 com óleo de girassol	
CaO dopado com Li	14:1	60	3h	0,2	87	Alonso et al. (2009)
CaO	9:1	70	2h30	1,5	93	Huaping et al. (2006)
CaO-La ₂ O ₃	20:1	58	1h	5	94,3	Yan et al. (2009)
CaO	12:1	refluxo	1h	14 mmol de catalisador para cada 100 mL de óleo	93	Kouzu et al. (2008)

Continua...

Tabela 1. Continuação.

Catalisador heterogêneo	Razão molar (metanol/óleo)	Condições reacionais			Teor de éster (%)	Referências
		Temperatura (°C)	Tempo	Quantidade de catalisador (m/m %)		
KOH/MgO	6:1	refluxo	9h	3	95,05	Ilgen e Akin (2009)
K ₂ CO ₃ /MgO	6:1	70	2h	1	99,5	Liang et al. (2009)
Alumina modificada com 5% de bário	11:1	180	16h	2	> 90	Tavares (2010)
LiNO ₃ /CaO, NaNO ₃ /CaO e KNO ₃ /CaO	6:1	60	3h	5	85-98	MacLeod et al. (2008)
Zincato de cálcio	12:1	60	45min	3	> 90	Rubio-Caballero et al. (2009)
KNO ₃ /Al ₂ O ₃	15:1	refluxo	7h	6,5	87	Xie et al. (2006)
K/γ-Al ₂ O ₃	25:1	60	1h	6	99	Alonso et al. (2007)
CaTiO ₃ , CaMnO ₃ , Ca ₂ Fe ₂ O ₅ , CaZrO ₃ e CaO-CeO ₂	6:1	60	10h	10	79-92	Kawashima et al. (2008)
VOPO ₄ ·2H ₂ O (VOP)	1,55 g metanol / 1,55 g de óleo	180	30min	6,45	80	Di Serio et al. (2007)
Ba(OH) ₂	12:1	80	3h	0,2	97,52	Mouzinho (2007)
Na ₂ MoO ₄	54:1	120	3 h	5	> 95	Nakagaki et al. (2008)
K ₃ PO ₄	6:1	60	2 h	4	97,3	Guan et al. (2009)

Cabe destacar o resultado obtido por Ramos *et al.* (2008), pois em condições brandas, temperatura de 65 °C, obteve-se elevado rendimento de ésteres metílicos: 95,1% quando foi utilizado o catalisador misto e 93,5% para a zeólita NaX pura.

Óxidos e Sais Inorgânicos

Óxidos inorgânicos têm sido amplamente investigados como catalisadores para produção de biodiesel, sendo comum o uso de óxidos simples ou mistos, que podem ser obtidos pela calcinação de um sal na presença do óxido de interesse.

A estrutura dos óxidos metálicos é composta de íons metálicos positivos (cátions) que se comportam como ácido de Lewis (aceptor de elétrons) e íons de oxigênio negativos (ânions) que se comportam como base de Lewis (doador de elétrons).

Seguem, na tabela 2, alguns exemplos reportados na literatura sobre esse tipo de catálise.

Tabela 2. Transesterificação de triglicerídeos utilizando óxidos inorgânicos como catalisadores heterogêneos.

Catalisador heterogêneo	Razão molar (metanol/óleo)	Condições reacionais			Teor de éster (%)	Referências
		Temperatura (°C)	Tempo	Quantidade de catalisador (m/m %)		
Zeólita Y SiO ₂ /Al ₂ O ₃ = 80	10 mL de metanol para 15g de mistura de ácidos graxos	140	–	–	85	Faria et al. (2003)
Zeólita H β	10:1	120	24h	11,5	59	Karmee e Chadha (2005)
Zeólita H β modificada com íons La ³⁺	14,5:1	60	4h	11	48,9	Shu et al. (2007)
Zeólita KL impregnada com KNO ₃	6:1	200	4h	3	> 70	Jitputti et al. (2006)
Zeólita ETS-10	6:1	120	24h	0,03 g de catalisador para 0,3 mL de solução estoque de óleo	> 90	Suppes et al. (2004)
Zeólita NaX	6:1	150	24h	0,03 g de catalisador para 0,3 mL de solução estoque de óleo	> 90	Suppes et al. (2004)
Zeólita NaX pré-impregnada com KOH	10:1	65	8h	3	85,6	Xie et al. (2007)
Catalisador misto com 35% de zeólita NaX e 65% de bentonita sódica	6:1	65	7h	10	95,1	Ramos et al. (2008)

Conforme pode ser visto na Tabela 2, observa-se que alguns resultados sobressaem, pois mesmo em condições brandas e curto tempo reacional foram obtidos altos rendimentos de biodiesel.

Liu e colaboradores (2007) obtiveram, na transesterificação do óleo de soja, um rendimento de biodiesel superior a 95% em apenas 30 minutos. Ademais, o catalisador SrO manteve a atividade catalítica ativa mesmo depois de ser utilizado por 10 ciclos, constatando-se apenas uma pequena redução no rendimento do biodiesel.

Yan e colaboradores (2009) obtiveram 94,3% de biodiesel metílico em 60 minutos quando foi utilizado óleo de soja refinado. Já com as matérias-primas óleo de palma, óleo de soja e óleo de cozinha **brutos**, foram obtidos, em 3 horas de reação, 96% de ésteres metílicos. Os autores enfatizam que a adição de lantânio ao CaO aumenta a força básica do catalisador, bem como melhora a atividade catalítica do mesmo.

Kouzu e colaboradores (2008) alcançaram rendimentos satisfatórios em condições reacionais brandas. Ressaltaram que quando a reação foi mantida por 2 horas, o rendimento aumentou para 99%, no entanto, obteve-se uma concentração maior de sabões de cálcio – passou de 187 para 3065 ppm.

Nas condições experimentais utilizadas por Rubio-Caballero e colaboradores (2009), o catalisador zincato de cálcio mostrou-se estável contra a lixiviação, uma vez que pode ser reutilizado por três ciclos catalíticos de 1 hora, atingindo rendimentos superiores a 85%.

Resinas Trocadoras de Íons

Resinas de troca iônica podem ser definidas como matrizes poliméricas insolúveis contendo grupos ionizáveis fixos em sua estrutura, por meio dos quais pode ocorrer a troca iônica.

Vários tipos de resinas trocadoras de íons (RTI) têm sido empregados como catalisadores heterogêneos em reações de esterificação de ácidos graxos e de alcoólise de óleos e gorduras. Abaixo serão listados alguns exemplos encontrados na literatura.

Tabela 3. Transesterificação de triglicerídeos utilizando resinas trocadoras de íons como catalisadores heterogêneos.

Catalisador heterogêneo	Condições reacionais			Quantidade de catalisador (m/m %)	Teor de éster (%)	Referências
	Razão molar (metanol/óleo)	Temperatura (°C)	Tempo			
Resinas sulfônicas	300:1	–	–	–	76	Reis et al. (2003)
Resinas sulfonadas	100:1	63-65	> 8h	1 g de catalisador	97	Rezende et al. (2008)
Resina aniônica Marathon MSR com CH ₃ ONa	7:1	53	6h	33,3%	98	Kim et al. (2008)
Resina Amberlyst 15	12:1	160	6h	5	60	Zanette (2010)
Resina Amberlyst 26	150:1	65	8h	12,5	100	Oliveira (2010)
Resina de troca iônica funcionalizada com N-metilimidazol contendo NaOH	12:1	50	10h	2,5	97,25	Long et al. (2011)
Grânulos de pedrapomes ativados com solução aquosa de KOH	12:1	60	4h	6	87,7	Borges et al. (2011)

Destaca-se o resultado encontrado por Kim e colaboradores (2008). Com vistas a obter regeneração dos sítios ativos catalíticos em um ambiente básico, utilizaram os catalisadores resina aniônica e metóxido de sódio, obtendo-se rendimento de 98% de ésteres metílicos em condições reacionais leves.

Compostos Orgânicos

Com o intuito de obter condições reacionais brandas, uma variedade de bases não-iônicas tem sido testada como catalisador na reação de transesterificação de óleos vegetais.

Podemos destacar a atividade catalítica eficiente das guanidinas, que são consideradas bases fortes – com basicidade próxima de bases inorgânicas como os hidróxidos alcalinos.

Alguns ácidos ou bases orgânicos já foram propostos como catalisadores para a alcoólise de triglicerídeos. Na Tabela 4 são apresentados exemplos encontrados na literatura.

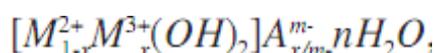
Tabela 4. Transesterificação de triglicerídeos utilizando como catalisadores heterogêneos compostos orgânicos.

Catalisador heterogêneo	Razão molar (metanol/óleo)	Condições reacionais			Teor de éster (%)	Referências
		Temperatura (°C)	Tempo	Quantidade de catalisador (m/m %)		
Guanidina 1,5,7-triazobicyclo-[4.4.0]- dec-5-eno	2 g de metanol / 8 g do óleo	70	1h	1	> 90	Schuchardt et al. (1995)
1,1,3,3-tetrametilguanidina (TMG)	1,5 g de metanol / 10 g do óleo	80	3h	5	86,73	Faria et al. (2008)
SBA-15	30:1	180	2h	6	91,25	Melero et al. (2009)

Das três referências apresentadas na Tabela 4, destaca-se a condição reacional utilizada por Schuchardt e colaboradores (1995). Foram obtidos rendimentos superiores a 90% com apenas 1% de catalisador em 1 hora de reação. Aumentando a quantidade de catalisador para 2% e o tempo reacional para 3 horas conseguiram aumentar o rendimento para 96%.

Hidróxidos Duplos Lamelares, Hidroxissais Lamelares e Carboxilatos Lamelares

Os hidróxidos duplos lamelares (HDLs) podem ser representados pela fórmula:



na qual M^{2+} representa um cátion divalente, M^{3+} representa um cátion trivalente e A^{m-} representa o ânion intercalado com carga $-m$ (CREPALDI; VALIM, 1998). Estes materiais correspondem a compostos do tipo hidrotalcita e possuem lamelas com estruturas do tipo brucita ($Mg(OH)_2$). As lamelas da brucita são neutras, com cátions magnésio localizados no centro de octaedros regulares e grupamentos hidroxila nos vértices.

Se o cátion trivalente de um HDL for gradativamente substituído pelo divalente, em um caso limite, apenas o cátion divalente vai estar presente e a estrutura resultante passa a ser classificada como um hidroxissal lamelar (HSL). Estes materiais correspondem a estruturas um pouco mais complexas do que a da brucita, porque alguns íons hidróxido dos vértices dos octaedros são substituídos por moléculas de água ou outros ânions. A estrutura dos HSLs pode ser classificada em dois tipos, que podem ser representados pelo hidroxinitrato de zinco, $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$, e pelo hidroxinitrato de cobre, $Cu_2(OH)_3NO_3$.

A descoberta da atividade catalítica dos carboxilatos lamelares, em reações de esterificação e transesterificação abriu uma nova frente de pesquisas para o desenvolvimento de catalisadores industriais, principalmente devido à sua inércia química, facilidade de síntese e às possibilidades de reuso e reciclagem após a sua vida útil. São listados a seguir alguns exemplos descritos na literatura.

Tabela 5. Compilação de trabalhos que utilizam HDLs e HSLs como catalisador heterogêneo na transesterificação de triglicerídeos.

Catalisador heterogêneo	Razão molar (metanol/óleo)	Condições reacionais			Teor de éster (%)	Referências
		Temperatura (°C)	Tempo	Quantidade de catalisador (m/m %)		
Óxidos estruturados (LDOs)	0,44 g de metanol / 2 g de óleo	100	180min	10	80	Di Serio et al. (2006)
Mg ₆ Al ₂ (OH) ₁₆ CO ₃ ·4H ₂ O calcinada	12:1	120	8h	10	93	Liu et al. (2007)
HDLs Mg/Al	30:1	40	400min	0,25 g de catalisador	80	Xi e Davis (2008)
Produtos da calcinação de HDLs Mg/Al	6:1	65	4h	1,5	90,5	Zeng et al. (2008)
LDOs impregnados com potássio	30:1	100	6h	7	86,6	Trakarnpruk e Porntangjitlikit (2008)
[LiAl ₂ (OH) ₆](CO ₃) _{0,5} ·nH ₂ O calcinada	15:1	refluxo	2h	1	83,1	Shumaker et al. (2008)
Zn ₅ (OH) ₈ (NO ₃) ₂ ·2H ₂ O	48:1	150	2h	2 a 6	95,7	Cordeiro et al. (2008)
Estearato de zinco imobilizado em sílica gel (ZS/Si)	18:1	200	10h	3	98	Jacobson et al. (2008)
Zn ₅ (OH) ₈ (NO ₃) ₂ ·2H ₂ O	29:1	50	3h	5	51,6	Zieba et al. (2010)

Diante do exposto na Tabela 5, cabe destacar o trabalho de Zeng e colaboradores (2008). As condições reacionais otimizadas da transesterificação metílica do óleo de colza são razão molar 6:1, 1,5% de catalisador (HDL), 300 rpm de agitação, por 4 horas de reação a 65 °C. Os autores salientam que as vantagens desse catalisador são a alta atividade catalítica, a fácil separação e a possibilidade de reuso, pois ele pode ser reutilizado, sem perda significativa na atividade, por pelo menos três vezes.

Transesterificação etílica utilizando catalisadores heterogêneos

Considerando as vantagens ambientais do etanol, serão reunidas na Tabela 6 alguns catalisadores heterogêneos que foram empregados na reação de transesterificação utilizando a rota etílica.

Conforme mostrado na Tabela 6, trabalhos expressivos estão sendo realizados com o objetivo de otimizar a transesterificação etílica utilizando catalisadores heterogêneos. Dentre eles, cabe mencionar o trabalho de Shibasaki-Kitakawa e colaboradores (2007) que utilizaram resinas aniônicas como catalisadores. Concluiu-se que esses catalisadores fornecem um alto rendimento em curto tempo reacional – 98,8% de ésteres etílicos foram obtidos em apenas 1 hora. Além disso, as resinas aniônicas possuem a vantagem de serem reutilizadas repetidas vezes sem perda da atividade catalítica.

Tabela 6. Trabalhos que utilizam catálise heterogênea para produção de biodiesel etílico.

Catalisador heterogêneo	Condições reacionais				Teor de éster (%)	Referências
	Razão molar (metanol/óleo)	Temperatura (°C)	Tempo	Quantidade de catalisador (m/m %)		
Resinas aniônicas	20:1	50	1 h	2-4 g de catalisador	98,8	Shibasaki-Kitakawa et al. (2007)
Poliestireno linear (PS) sulfonado	100:1	90	18 h	20	80	Soldi (2006)
Zircônias sulfatadas S-ZrO ₂	20:1	120	1 h	5	92	Garcia et al. (2008)
H ₃ PW ₁₂ O ₄₀	6:1	80	3 h	0,6 g de catalisador	95	Hamad et al. (2008)
Laurato de zinco	12:1	150	2 h	5	80,1	Cordeiro (2008)
Derivados de MgCoAl-LDH	16:1	200	2 h	2	96-97	Li et al. (2009)
Resina Dowex® Monosphere 550 A	6,1:1	45	50 h	2,2	87	Marchetti e Errazu (2010)
Resina de troca iônica	10:1	54	1 h	36	77	Kim et al. (2010)
Resina de poliestireno linear sulfonada	100:1	64	18 h	20	> 90	Soldi et al. (2009)
Sulfato de zircônio calcinado suportado em sílica MCM-41	12:1	200	6 h	5	73	Jiménez-Morales et al. (2011)

No trabalho de Marchetti e Errazu (2010) foi ressaltado que o tempo reacional precisa ser otimizado, tendo em vista que nas condições estudadas (2,2% de catalisador, razão molar 6,1:1 e temperatura de 45°C) foram necessárias 50 horas de reação para se obter 87% de biodiesel.

Conclusão

A principal tecnologia utilizada, atualmente, na produção industrial do biodiesel está baseada na transesterificação de óleo refinado com metanol usando catálise básica homogênea. Entretanto, os problemas relacionados com essa tecnologia tais como saponificação dos ésteres e a dificuldade de separação do catalisador dos produtos formados têm estimulado as pesquisas no campo da catálise heterogênea.

Neste trabalho, foram descritas várias classes de compostos químicos que foram empregadas como catalisadores para a síntese de biodiesel em meio heterogêneo. De acordo com os resultados mostrados, tais catalisadores heterogêneos possuem grande potencial para substituir os sistemas homogêneos empregados na indústria do biodiesel. Tal substituição pode proporcionar aumento considerável nas perspectivas de sustentabilidade sócio-ambiental do processo produtivo.

Referências

- ALBUQUERQUE, M. C. G.; JIMÉNEZ-URBISTONDO, I.; SANTAMARÍA-GONZÁLEZ, J.; MÉRIDA-ROBLES, J. M.; MORENO-TOST, R.; RODRÍGUEZ-CASTELLÓN, E.; JIMÉNEZ-LÓPEZ, A.; AZEVEDO, D. C. S.; CAVALCANTE JR., C. L.; MAIRELES-TORRES, P. CaO supported on mesoporous silicas as basic catalysts for transesterification reactions. **Applied Catalysis A: General**, Amsterdam, v. 334, p. 35-43, 2008.
- ALONSO, D. M.; MARISCAL, R.; GRANADOS, M. L.; MAIRELES-TORRES, P. Biodiesel preparation using Li/CaO catalysts: Activation process and homogeneous contribution. **Catalysis Today**, Amsterdam, v. 143, p. 167-171, 2009.
- ALONSO, D. M.; MARISCAL, R.; MORENO-TOST, R.; POVES, M. D. Z.; GRANADOS, M. L. Potassium leaching during triglyceride transesterification using K/ γ - Al_2O_3 catalysts. **Catalysis Communications**, v. 8, p. 2074-2080, 2007.
- BORGES, M. E.; DÍAZ, L.; ALVAREZ-GALVÁN, M. C.; BRITO, A. High performance heterogeneous catalyst for biodiesel production from vegetal and waste oil at low temperature. **Applied Catalysis B: Environmental**, Amsterdam, v. 102, p. 310-315, 2011.
- CORDEIRO, C. S. **Compostos Lamelares como Catalisadores Heterogêneos em Reações de (Trans)esterificação (M)etilíca**. 2008. Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba.
- CORDEIRO, C. S.; ARIZAGA, G. G. C.; RAMOS, L. P.; WYPYCH, F. A new zinc hydroxide nitrate heterogeneous catalyst for the esterification of free fatty acids and the transesterification of vegetable oils. **Catalysis Communications**, v. 9, p. 2140-2143, 2008.
- CORDEIRO, C. S.; SILVA, F. R.; WYPYCH, F.; RAMOS, L. P. Catalisadores heterogêneos para a produção de monoésteres graxos (Biodiesel). **Química Nova**, Sao Paulo, v. 34, p. 477-486, 2011.
- CORMA, A.; IBORRA, S.; PRIMO, J. Catalysts for the production of fine chemicals production of food emulsifiers, monoglycerides, by glycerolysis of fats with solid base catalysts. **Journal of Catalysis**, New York, v. 173, p. 315-321, 1998.
- CREPALDI, E. L.; VALIM, J. B. Layered Double Hydroxides: Structure, Synthesis, Properties and Applications. **Química Nova**, São Paulo, v. 21, pg. 300-311, 1998.
- CUNDY, C. S.; COX, P. A. The Hydrothermal synthesis of zeolites: history and development from the earliest days to the present time. **Chemical Reviews**, Washington, v. 103, p. 663-701, 2003.
- DI SERIO, M.; COZZOLINO, M.; TESSER, R.; PATRONO, P.; PINZARI, F.; BONELLI, B.; SANTACESARIA, E. Vanadyl phosphate catalysts in biodiesel production. **Applied Catalysis A: General**, Amsterdam, v. 320, p. 1-7, 2007.
- DI SERIO, M.; LEDDA, M.; COZZOLINO, M.; MINUTILLO, G.; TESSER, R.; SANTACESARIA E. Transesterification of soybean oil to biodiesel by using heterogeneous basic catalysts. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, Washington, v. 45, p. 3009-3014, 2006.
- DI SERIO, M.; TESSER, R.; PENGMEI, L.; SANTACESARIA, E. Heterogeneous catalysts for biodiesel production. **Energy & Fuels**, Washington, v. 22, p. 207-217, 2008.
- FARIA, E. A.; RAMALHO, H. F.; MARQUES, J. S.; SUARES, P. A. Z.; PRADO, A. G. S. Tetramethylguanidine covalently bonded onto silica gel surface as an efficient and reusable catalyst for transesterification of vegetable oil. **Applied Catalysis A: General**, Amsterdam, v. 338, p. 72-78, 2008.
- FARIA, W. L. S.; CARVALHO, L. M.; MONTEIRO JÚNIOR, N.; VIEIRA, E. C.; CONSTANTINO, A. M.; SILVA, C. M.; ARANDA, D. A. G. Esterificação de ácidos graxos para a produção de biodiesel. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CATÁLISE, 12., 2003, Angra dos Reis. [Anais...]. Rio de Janeiro: IBP - SBCat, 2003.
- FREEDMAN, B.; BUTTERFIELD, R. O.; PRYDE, E. H. Transesterification kinetics of soybean oil 1. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Chicago, v. 63, p. 1375-1380, 1986.

- FREEDMAN, B.; PRYDE, E. H.; MOUNTS, T. L. Variables affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetable oils. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Chicago, v. 61, p. 1638-1643, 1984.
- GARCIA, C. M.; TEIXEIRA, S.; MARCINIUK, L. L.; SCHUCHARDT, U. Transesterification of soybean oil catalyzed by sulfated zircônia. **Bioresource Technology**, Essex, v. 99, p. 6608-6613, 2008.
- GERIS, R.; DOS SANTOS, N. A. C.; AMARAL, B. A.; MAIA, I. D. S.; CASTRO, V. D.; CARVALHO, J. R. M. Biodiesel from soybean oil – Experimental procedure of transesterification for organic chemistry laboratories. **Química Nova**, Sao Paulo, v.30, pg. 1369-1373, 2007.
- GUAN, G.; KUSAKABE, K.; YAMASAKI, S. Tri-potassium phosphate as a solid catalyst for biodiesel production from waste cooking oil. **Fuel Processing Technology**, Amsterdam, v. 90, p. 520-524, 2009.
- HAMAD, B.; LOPES DE SOUZA, R. O.; SAPALY, G.; CARNEIRO ROCHA, M. G.; PRIES DE OLIVEIRA, P. G.; GONZALEZ, W. A.; ANDRADE SALES, E.; ESSAYEM, N. Transesterification of rapeseed oil with ethanol over heterogeneous heteropolyacids. **Catalysis Communications**, v. 10, p. 92-97, 2008.
- HUAPING, Z.; ZONGBIN, W.; YUANXIONG, C.; PING, Z.; SHIJIE, D.; XIAOHUA, L. Preparation of biodiesel catalyzed by solid super base of calcium oxide and its refining process. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 27, p. 391-396, 2006.
- ILGEN, O.; AKIN, A. N. Transesterification of canola oil to biodiesel using mgo loaded with koh as a heterogeneous catalyst. **Energy & Fuels**, Washington, v. 23, p. 1786-1789, 2009.
- JACOBSON, K.; GOPINATH, R.; MEHER, L. C.; DALAI, A. K. Solid acid catalyzed biodiesel production from waste cooking oil. **Applied Catalysis B: Environmental**, Amsterdam, v. 85, p. 86-91, 2008.
- JIMÉNEZ-MORALES, T.; SANTAMARÍA-GONZÁLEZ, J.; MAIRELES-TORRES, P.; JIMÉNEZ-LÓPEZ, A. Calcined zirconium sulfate supported on MCM-41 silica as acid catalyst for ethanolysis of sunflower oil. **Applied Catalysis B: Environmental**, Amsterdam, v. 103, pg. 91-98, 2011.
- JITPUTTI, J.; KITTYANAN, B.; RANGSUNVIGIT, P.; BUNYAKIAT, K.; ATTANATHO, L.; JENVANITPANJAKUL, P. Transesterification of crude palm kernel oil and crude coconut oil by different solid catalysts. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 116, p. 61-66, 2006.
- KARMEE, S. K.; CHADHA, A. Preparation of biodiesel from crude oil of *Pongamia pinnata*. **Bioresource Technology**, Essex, v. 96, p. 1425-1429, 2005.
- KAWASHIMA, A.; MATSUBARA, K.; HONDA, K. Development of heterogeneous base catalysts for biodiesel production. **Bioresource Technology**, Essex, v. 99, p. 3439-3443, 2008.
- KILDIRAN, G.; YÜCEL, S. Ö.; TÜRKAY, S. In-situ alcoholysis of soybean oil. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Chicago, v. 73, p. 225-232, 1996.
- KIM, H-J.; KANG, B-S.; KIM, M-J.; PARK, Y. M.; KIM, D-K.; LEE, J-S; LEE, K-Y. Transesterification of vegetable oil to biodiesel using heterogeneous base catalyst **Catalysis Today**, Amsterdam, v. 93, p. 315-320, 2004.
- KIM, M.; SALLEY, S. O.; NG, K. Y. S. Transesterification of glycerides using a heterogeneous resin catalyst combined with a homogeneous catalyst. **Energy & Fuels**, Washington, v. 22, p. 3594-3599, 2008.
- KIM, M.; YAN, S.; SALLEY, S. O.; NG., K. Y. S. Competitive transesterification of soybean oil with mixed methanol/ethanol over heterogeneous catalysts. **Bioresource Technology**, Essex, v. 101, p. 4409-4414, 2010.
- KOUZU, M.; KASUNO, T.; TAJIKA, M.; SUGIMOTO, Y.; YAMANAKA, S.; HIDAKA, J. Calcium oxide as a solid base catalyst for transesterification of soybean oil and its application to biodiesel production. **Fuel**, London, v. 87, p. 2798-2806, 2008.
- LI, E.; XU, Z. P.; RUDOLPH, V. MgCoAl-LDH derived heterogeneous catalysts for the ethanol transesterification of canola oil to biodiesel. **Applied Catalysis B: Environmental**, Amsterdam, v. 88, p. 42-49, 2009.
- LIANG, X.; GAO, S.; WU, H.; YANG, J. Highly efficient procedure for the synthesis of biodiesel from soybean oil. **Fuel Processing Technology**, Amsterdam, v. 90, p. 701-704, 2009.

- LIU, X.; HE, H.; WANG, Y.; ZHU, S. Transesterification of soybean oil to biodiesel using SrO as a solid base catalyst. **Catalysis Communications**, v. 8, p. 1107-1111, 2007.
- LIU, X.; PIAO, X.; WANG, Y.; ZHU, S.; HE, H. Calcium methoxide as a solid base catalyst for the transesterification of soybean oil to biodiesel with methanol. **Fuel**, London, v. 87, p. 1076-1082, 2008.
- LIU, Y.; LOTERO, E.; GOODWIN JUNIOR, J. G.; MO, X. Transesterification of poultry fat with methanol using Mg–Al hydrotalcite derived catalysts. **Applied Catalysis A: General**, Amsterdam, v. 331, p. 138-148, 2007.
- LONG, T.; DENG, Y.; LI, G.; GAN, S.; CHEN, JI. Application of N-methylimidazolium functionalized anion exchange resin containing NaOH for production of biodiesel. **Fuel Processing Technology**, Amsterdam, v. 92, p. 1328-1332, 2011.
- LUNA, F. J.; SCHUCHARDT, U. Modifying zeolites for use in catalysis. **Química Nova**, Sao Paulo, 24, p. 885-892, 2001.
- MACLEOD, C. S.; HARVEY, A. P.; LEE, A. F.; WIOSLN, K. Evaluation of the activity and stability of alkali-doped metal oxide catalysts for application to an intensified method of biodiesel production. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 135, p. 63-70, 2008.
- MARCHETTI, J. M.; ERRAZU, A. F. Biodiesel production from acid oils and ethanol using a solid basic resin as catalyst. **Biomass and Bioenergy**, Oxford, v. 34, p. 272-277, 2010.
- MBARAKA, I. K.; RADU, D. R.; LIN, V. S-Y.; SHANKS, B. H. Organosulfonic acid-functionalized mesoporous silicas for the esterification of fatty acid. **Journal of Catalysis**, New York, v. 219, p. 329-336, 2003.
- MEHER, L. C.; SAGAR, D. V.; NAIK, S. N. Technical aspects of biodiesel production by transesterification—a review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 10, p. 248-268, 2006.
- MELERO, J. A.; BAUTISTA, L. F.; MORALES, G.; IGLESIAS, J.; BRIONES, D. Biodiesel Production with Heterogeneous Sulfonic Acid-Functionalized Mesostructured Catalysts. **Energy & Fuels**, Washington, v. 23, p. 539-547, 2009.
- MOUZINHO, A. M. C. **Produção de biodiesel a partir do óleo vegetal de babaçu empregando catalisadores heterogêneos comerciais**. 2007. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Maranhão, São Luís.
- NAKAGAKI, S.; BAIL, A.; SANTOS, V. C.; SOUZA, V. H. R.; VRUBEL, H.; NUNES, F. N.; RAMOS, L. P. Use of anhydrous sodium molybdate as an efficient heterogeneous catalyst for soybean oil methanolysis. **Applied Catalysis A: General**, Amsterdam, v. 351, p. 267-274, 2008.
- NAKATANI, N.; TAKAMORI, H.; TAKEDA, K.; SAKUGAWA, H. Transesterification of soybean oil using combusted oyster shell waste as a catalyst. **Bioresource Technology**, Essex, v. 100, p. 1510-1513, 2009.
- OLIVEIRA, E. V. A. de. **Síntese de biodiesel a partir da transesterificação do óleo de soja por catálise homogênea e heterogênea**. 2010. Dissertação (Mestrado) - Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.
- ONO, T.; YOSHISHARU, K. **Process for producing lower alcohol esters of fatty acids**. U.S. n.4,164,506. 14 August 1979.
- PARENTE, E. J. S. **Biodiesel: uma aventura tecnológica num país engraçado**. Fortaleza: Tecbio, 2003. 68 p.
- RAMOS, M. J.; CASAS, A.; RODRÍGUEZ, L.; ROMERO, R.; PÉREZ, A. Transesterification of sunflower oil over zeolites using different metal loading: A case of leaching and agglomeration studies. **Applied Catalysis A: General**, Amsterdam, v. 346, p. 79-85, 2008.
- REDDY, C. R. V.; OSHEL, R.; VERKADE, J. G. Room-temperature conversion of soybean oil and poultry fat to biodiesel catalyzed by nanocrystalline calcium oxides. **Energy & Fuels**, Washington, v. 20, p. 1310-1314, 2006.
- REIS, S. C. M.; REID, M. G.; NASCIMENTO, R. S. V.; LACHTER, E. R. Transesterificação dos óleos de coco de babaçu e soja com metanol em presença de resinas sulfônicas. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CATÁLISE, 12., 2003, Angra dos Reis. [Anais...]. Rio de Janeiro: IBP - SBCat, 2003.
- REZENDE, S. M.; REIS, M. C.; REID, M. G.; JR, P. L. S.; COUTINHO, F. M. B.; GIL, R. A. S. S.; LACHTER, E. R. Transesterification of vegetable oils promoted by poly(styrene-divinylbenzene) and poly(divinylbenzene). **Applied Catalysis A: General**, Amsterdam, v. 349, p. 198-203, 2008.

RUBIO-CABALLERO, U. M.; SANTAMARÍA-GONZÁLEZ, J.; MÉRIDA-ROBLES, J.; MORENO-TOST, R.; JIMÉNEZ-LÓPEZ, A.; MAIRELES-TORRES, P. Calcium zincate as precursor of active catalysts for biodiesel production under mild conditions. **Applied Catalysis B: Environmental**, Amsterdam, v. 91, p. 339-346, 2009.

SCHUCHARDT, U.; VARGAS, R. M.; GELBARD, G. Alkylguanidines as catalysts for the transesterification of rapeseed oil. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, Amsterdam, v. 99, p. 65-70, 1995.

SHIBASAKI-KITAKAWA, N.; HONDA, H.; KURIBAYA SHI, H.; TODA, T.; FUKUMURA, T.; YONEMOTO, T. Biodiesel production using anionic ion-exchange resin as heterogeneous catalyst. **Bioresource Technology**, Essex, v. 98, p. 416-421, 2007.

SHU, Q.; YANG, B.; YUAN, H.; QING, S.; ZHU, G. Synthesis of biodiesel from soybean oil and methanol catalyzed by zeolite beta modified with La³⁺. **Catalysis Communications**, v. 8, p. 2159-2165, 2007.

SHUMAKER, J. L.; CROFCHECK, C.; TACKETT, S. A.; SANTILLAN-JIMENEZ, E.; MORGAN, T.; JI, Y.; CROCKER, M.; TOOPS, T. Biodiesel synthesis using calcined layered double hydroxide catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 82, pg. 120-130, 2008.

SILER-MARINKOVIC, S.; TOMASEVIC, A. Transesterification of sunflower oil in situ. **Fuel**, London, v. 77, p. 1389-1391, 1998.

SOLDI, R. A. **Síntese e Caracterização de catalisadores poliméricos ácidos, a partir da reciclagem química de poliestireno, e avaliação na síntese de biodiesel em fase heterogênea**. 2006. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba.

SOLDI, R. A.; OLIVEIRA, A. R. S.; RAMOS, L. P.; CÉSAR-OLIVEIRA, M. A. F. Soybean oil and beef tallow alcoholysis by acid heterogeneous catalysis. **Applied Catalysis A: General**, Amsterdam, v. 361, p. 42-48, 2009.

SUNITA, G.; DEVASSY, B. M.; VINU, A.; SAWANT, D. P.; BALASUBRAMANIAN, V. V.; HALLIGUDI, S. B. Synthesis of biodiesel over zirconia-supported isopoly and

SUPPES, G. J.; DASARI, M. A.; DOSKOCIL, E. J.; MANKIDY, P. J.; GOFF, M. J. Transesterification of soybean oil with zeolite and metal catalysts. **Applied Catalysis A: General**, Amsterdam, v. 257, p. 213-223, 2004.

SUPPES, G. J.; DASARI, M. A.; DOSKOCIL, E. J.; MANKIDY, P. J.; GOFF, M. J. Transesterification of soybean oil with zeolite and metal catalysts. **Applied Catalysis A: General**, Amsterdam, v. 257, p. 213-223, 2004.

TAVARES, M. H. A. **Obtenção de catalisadores heterogêneos para reação de transesterificação**. 2010. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Maranhão, São Luís.

TOMASEVIC, A. V.; SILER-MARINKOVIC, S. S. Methanolysis of used frying oil. **Fuel Processing Technology**, Amsterdam, v. 81, p. 1-6, 2003.

TRAKARNPRUK, W.; PORNTANGJITLIKIT, S. Palm oil biodiesel synthesized with potassium loaded calcined hydrotalcite and effect of biodiesel blend on elastomer properties. **Renewable Energy**, Oxford, v. 33, p. 1558-1563, 2008.

VAN GERPEN, J.; SHANKS, B.; PRUSKO, R.; CLEMENTS, D.; KNOTHE, G. **Biodiesel production technology**: August 2002–January 2004. Golden: National Renewable Energy Laboratory, 2004. Prepared under Subcontract No. ACO-2-35016-01- Contract No. DE-AC36-99-GO10337.

VARGAS, R. M.; SERCHELI, R.; SCHUCHARD, U. Transesterification of vegetable oils: a review. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, São Paulo, v. 9, p. 199-210, 1998.

VICENTE, G.; MARTÍNEZ, M.; ARACIL, J. Integrated biodiesel production: a comparison of different homogeneous catalysts systems. **Bioresource Technology**, Essex, v. 92, p. 297-305, 2004.

XI, Y.; DAVIS, R. J. Influence of water on the activity and stability of activated Mg–Al hydrotalcites for the transesterification of tributyrin with methanol. **Journal of Catalysis**, New York, v. 254, p. 190-197, 2008.

XIE, W.; HUANG, X.; LI, H. Soybean oil methyl esters preparation using NaX zeolites loaded with KOH as a heterogeneous catalyst. **Bioresource Technology**, Essex, v. 98, p. 936-939, 2007.

XIE, W.; PENG, H.; CHEN, L. Transesterification of soybean oil catalyzed by potassium loaded on alumina as a solid-base catalyst. **Applied Catalysis A: General**, Amsterdam, v. 300, p. 67-74, 2006.

YAN, S.; KIM, M.; SALLEY, S. O.; NG, K. Y. S. Oil transesterification over calcium oxides modified with lanthanum. **Applied Catalysis A: General**, Amsterdam, v. 360, p. 163-170, 2009.

YAN, S.; SALLEY, S. O.; SIMON NG, K. Y. Simultaneous transesterification and esterification of unrefined or waste oils over ZnO-La₂O₃ catalysts. **Applied Catalysis A: General**, Amsterdam, v. 353, pg. 203-212, 2009.

YANG, Z.; XIE, W. Soybean oil transesterification over zinc oxide modified with alkali earth metals. **Fuel Processing Technology**, Amsterdam, v. 88, p. 631-638, 2008.

ZANETTE, A. F. **Estudo da transesterificação do óleo de pinhão manso empregando catalisadores heterogêneos**. 2010. Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Cascavel.

ZENG, H.; FENG, Z.; DENG, X.; LI, Y. Activation of Mg–Al hydrotalcite catalysts for transesterification of rape oil. **Fuel**, London, v. 87, p. 3071-3076, 2008.

ZIEBA, A.; PACULA, A.; DRELINKIEWICZ, A. Transesterification of triglycerides with methanol catalyzed by heterogeneous zinc hydroxy nitrate catalyst. Evaluation of variables affecting the activity and stability of catalyst. **Energy & Fuels**, Washington, v. 24, p. 634-645, 2010.

