



**UNIVERSIDADE DA INTEGRAÇÃO INTERNACIONAL DA LUSOFONIA AFRO-
BRASILEIRA**

INSTITUTO DE ENGENHARIA E DESENVOLVIMENTO SUSTENTÁVEL

CURSO DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE ENERGIAS

JOÃO ROBERTO PEREIRA NOGUEIRA

**BIODIESEL A PARTIR DE ÓLEO RESIDUAL: CATÁLISE QUÍMICA X CATÁLISE
ENZIMÁTICA**

ACARAPE-CE

2018

JOÃO ROBERTO PEREIRA NOGUEIRA

BIODIESEL A PARTIR DE ÓLEO RESIDUAL: CATÁLISE QUÍMICA X CATÁLISE
ENZIMÁTICA

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao Instituto de Engenharia e Desenvolvimento Sustentável da Universidade da Integração Internacional da Lusofonia Afro-brasileira (UNILAB) como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Energias.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Artemis Pessoa Guimarães.

Coorientadora: Prof^a. Dr^a Maria Cristiane Martins de Souza.

ACARAPE - CE

2018

Universidade da Integração Internacional da Lusofonia Afro-Brasileira
Sistema de Bibliotecas da UNILAB
Catalogação de Publicação na Fonte.

Nogueira, João Roberto Pereira.

N71b

Biodiesel a partir de óleo residual: catálise química X catálise enzimática / João Roberto Pereira Nogueira. - Acarape, 2018.
79f: il.

Monografia - Curso de Engenharia de Energias, Instituto de Engenharias e Desenvolvimento Sustentável, Universidade da Integração Internacional da Lusofonia Afro-Brasileira, Redenção, 2018.

Orientadora: Profa. Dra. Artemis Pessoa Guimarães.

1. Biodiesel. 2. Óleos vegetais. 3. Esterificação. 4. Catalisadores. I. Título

CE/UF/BSP

CDD 665.5384

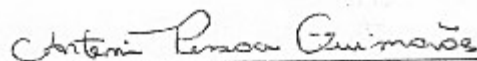
JOÃO ROBERTO PEREIRA NOGUEIRA

**BIODIESEL A PARTIR DE ÓLEO RESIDUAL: CATÁLISE QUÍMICA X
CATÁLISE ENZIMÁTICA**

Monografia apresentada ao curso de Engenharia de Energias do Instituto de Engenharia e Desenvolvimento Sustentável da Universidade da Integração Internacional da Lusofonia Afro-Brasileira, como requisito para obtenção do Título de Bacharel em Engenharia de Energias.

Aprovado em 25/10/2018

BANCA EXAMINADORA



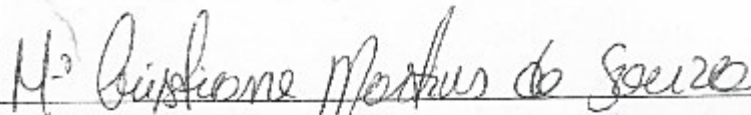
Prof. Dra. Artemis Pessoa Guimarães (Orientadora)

Universidade da Integração Internacional da Lusofonia Afro-Brasileira (UNILAB)



Prof. Dr. José Cleiton Sousa dos Santos

Universidade da Integração Internacional da Lusofonia Afro-Brasileira (UNILAB)



Prof. Dra. Maria Cristiane Martins de Souza

Universidade da Integração Internacional da Lusofonia Afro-Brasileira (UNILAB)

Dedico este trabalho aos meus avós e tios que não estão mais entre nós, sei que de onde estão, ficarão felizes com a minha conquista e sempre estarão torcendo e intercedendo por mim.

AGRADECIMENTOS

À Deus todo poderoso que com sua bondade e graça deu-me forças e coragem para chegar até aqui.

À Universidade da Integração Internacional da Lusofonia afro-Brasileira (UNILAB) pela oportunidade de obter uma formação profissional qualificada e um crescimento como pessoa.

À minha namorada Suelly Mary por todo o apoio, compreensão, puxões de orelha e principalmente por todo amor, consolo e carinho que me deu em todos os momentos desde o começo desta caminhada.

Aos meus pais e irmã, pelo apoio incondicional e por todo o suporte e estrutura que me deram para que eu seguisse firme nos estudos.

À tia Regina e ao vô Chico, por todo amor e por sempre estarem com as portas da minha segunda casa abertas para quando eu precisei.

Aos meus familiares e amigos, que fizeram de todos os momentos de folga mais descontraídos.

À minha orientadora Prof^a. Dr^a Artemis Guimarães pela paciência, dedicação, ensinamentos e exemplo de profissionalismo.

À minha co orientadora Prof^a. Dr^a Maria Cristiane pela pronta disposição ao meu pedido de orientação e aos ensinamentos de sala de aula.

Às técnicas de laboratório Kátia e Camila, pela disponibilidade de me ajudar no laboratório.

Aos meus colegas Katerine e Rodolpho, por me ajudaram nos experimentos de laboratório, pelas dicas e conselhos sobre a pesquisa, meu muito obrigado.

Aos colegas de graduação, principalmente aos amigos que fiz durante o curso Antônio Robsson, Cláudio Adriano, Francisco Witalo, Hugo Hermano e José Nilson por toda a ajuda e troca de conhecimento e amizade.

Aos professores do Instituto de Engenharia e Desenvolvimento Sustentável (IEDS) pela dedicação, apoio e ensinamentos durante minha trajetória acadêmica.

Aos técnicos de laboratório, pela ajuda nas práticas e aos assistentes administrativos do curso de Engenharia de Energias, pela sempre disposição em resolver qualquer problema.

À turma Engenharia de Energias 2013.1 pela convivência, amizade e respeito.

À banca avaliadora Prof^a. Dr^a Artemis Guimarães, Prof^a. Dr^a Cristiane Souza e Prof. Dr. José Cleiton por aceitarem o contive.

Agradeço a todos que direta ou indiretamente contribuíram para a execução deste trabalho, meus mais profundos agradecimentos.

“Podem me tirar tudo o que tenho. Só não podem me tirar as coisas boas que eu já fiz pra quem eu amo.” (Charlie Brown Jr.)

RESUMO

No contexto dos atuais problemas ambientais, destaca-se o descarte inadequado de óleo residual proveniente de processos de fritura. A produção de biodiesel agrega valor a esse material e ainda se mostra como uma alternativa limpa de produção de energia, visto que reduz as emissões de gases poluentes de efeito estufa. Dentre as formas de produção de biodiesel se destaca a transesterificação, que pode ser feita através da catálise química e, mais recentemente, estudos têm sido voltados a catálise enzimática como alternativa. Portanto, o presente trabalho objetiva comparar as catálises química e enzimática, na produção de biodiesel com óleo residual por transesterificação. O óleo residual foi purificado através do processo da degomagem, que remove o teor de ácidos graxos livres, e caracterizado com os testes do índice de acidez, viscosidade à 40 °C e massa específica a 20 °C. A reação de transesterificação por catálise química foi realizada utilizando metanol como álcool e KOH como catalisador, durante 1h à 60 °C e a transesterificação por catálise enzimática foi executada utilizando lipase de *Candida Antarctica* do tipo B (CALB) como catalisador, imobilizada em nanopartículas magnéticas de ferro e também na forma do catalisador comercial Novozym® 435, e usando o etanol como álcool, durante 24h à 27 °C, com uma razão molar óleo:álcool de 1:15, massa do catalisador de 0,06g e uma rotação de 150 rpm. A análise do rendimento das reações foi realizada através de cromatografia gasosa (CG). Os resultados expressaram que a técnica de degomagem é eficiente na purificação da matéria-prima, proporcionando a redução do índice de acidez no óleo residual. A CG ressaltou uma maior eficiência de conversão de ésteres da transesterificação por catálise química, apresentando 85,04% de conversão. Embora a catálise enzimática tenha apresentado rendimentos de apenas 25,51% para o catalisador Novozym® 435 e de 26,76% para a CALB imobilizada, suas vantagens como a facilidade de separação do produto e catalisador e realização da reação em condições mais brandas, a torna atrativa em âmbito de pesquisa. O resultado da conversão da catálise química evidencia que com o ajuste de parâmetros reacionais, o rendimento pode apresentar valores que se encaixem nas normas de exigência da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP).

Palavras-chave: Biodiesel. Óleo Residual. Transesterificação.

ABSTRACT

In the context of the current environmental problems, the inadequate discard of residual oil from frying processes stands out. The production of biodiesel adds value to this material and still shows up as a clean alternative of energy production, since it reduces emissions of greenhouse gases. Among the forms of biodiesel production, transesterification is highlighted, which can be done through chemical catalysis and, more recently, studies have been focused on enzymatic catalysis as an alternative. Therefore, the present work aims to compare chemical and enzymatic catalysis in the production of biodiesel with residual oil by transesterification. The residual oil was purified by the degumming process, which removes the content of free fatty acids, and characterized by the tests of the acidity index, viscosity at 40 ° C and specific mass at 20 ° C. The reaction of transesterification by chemical catalysis was performed using methanol as alcohol and KOH as catalyst for 1 h at 60 ° C and the transesterification by enzymatic catalysis was performed using *Candida Antarctica* type B lipase (CALB) as catalyst, immobilized on iron magnetic nanoparticles and also in the form of the commercial catalyst Novozym® 435, and using ethanol as alcohol for 24 h at 27 ° C, with an oil: alcohol molar ratio of 1:15, catalyst mass of 0.06 g and a rotation of 150 rpm. The reaction yield analysis was performed by gas chromatography (GC). The results expressed that the degumming technique is efficient in the purification of the raw material, providing the reduction of the acidity index in the residual oil. The GC emphasized a higher conversion of ester efficiency of the transesterification by chemical catalysis, presenting 85.04% of conversion. Although enzymatic catalysis showed yields of only 25.51% for the Novozym® 435 catalyst and 26.76% for the immobilized CALB, its advantages such as the ease separation of the product and catalyst and the execution of the reaction in milder conditions, makes it attractive in the research scope. The conversion of the chemical catalysis results shows that that with the adjustment of some reactional parameters, the yield can present values that fit the standards of Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) requirement.

Key-words: Biodiesel. Residual Oil. Transesterification.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Percentuais de utilização das matérias-primas na produção de biodiesel em agosto de 2016.....	21
Figura 2 – Percentuais de utilização das matérias-primas na produção de biodiesel em janeiro de 2017.....	21
Figura 3 – Esquema do processo de produção de biodiesel através de óleo residual	24
Figura 4 – Reação de esterificação.....	27
Figura 5 – Reação de transesterificação etílica.....	28
Figura 6 – Etapas do processo de produção de biodiesel via transesterificação	29
Figura 7 – Reações catalisadas por lipases.....	37
Figura 8 – Modelo em 3D da lipase de Candida antarctica do tipo B (CALB)	39
Figura 9 – Métodos de imobilização de enzimas.....	41
Figura 10 – Imobilização de lipase por adsorção física em suporte hidrofóbico	42
Figura 11 – Estrutura cristalina da magnetita.....	44
Figura 12 – Molécula de aminopropiltriétoxissilano (APTS).....	45

Figura 13 – Síntese de nanopartículas de magnetita e funcionalização por APTS	45
Figura 14 – Etapas do processo de degomagem: (a) Aquecimento da água destilada; (b) Aquecimento do óleo residual; (c) Mistura à 65 °C; (d) Decantação inicial; (e) Decantação após 30 minutos.....	51
Figura 15 – Viscosímetro manual.....	53
Figura 16 – Densímetro Digital.....	54
Figura 17 – Transesterificação via catálise química: (a) Reagentes utilizados; (b) Processo reacional.....	55
Figura 18 – Separação de fases	56
Figura 19 – Purificação do biodiesel: (a) Lavagem com água destilada; (b) Secagem	57
Figura 20 – Transesterificação via catálise enzimática	59
Figura 21 – Cromatógrafo CG FID (VARIAN 450 GC)	60
Figura 22 – Antes (esquerda) x Depois (direita) do processo de degomagem	61
Figura 23 – Amostras de biodiesel separadas para armazenamento	67

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Parâmetros de qualidade do Óleo de Soja.....	24
Tabela 2 – Quadro comparativo das rotas metflica e etflica.....	30
Tabela 3 – Quadro comparativo das catálises enzimática e química.....	33
Tabela 4 – Alguns dos parâmetros de qualidade do biodiesel segundo as normas brasileira, europeia e americana	34
Tabela 5 – Quadro comparativo entre enzimas livres e enzimas imobilizadas.....	40
Tabela 6 – Índice de acidez (IA) do óleo residual antes da degomagem .	61
Tabela 7 – Índice de acidez (IA) do óleo residual depois da degomagem	61
Tabela 8 – Viscosidade cinemática à 40 °C do óleo residual	63
Tabela 9 – Massa específica à 20 °C do óleo residual.....	63
Tabela 10 – Viscosidade cinemática à 40 °C do biodiesel por catálise química.....	65
Tabela 11 – Massa específica à 20 °C do biodiesel por catálise química	65
Tabela 12 – Rendimentos das reações de transesterificação	68

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AGL	Ácidos graxos livres
ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
APTS	Aminopropiltriétoxissilano
ASTM	American Society of Testing and Materials
CALB	<i>Candida antarctica</i> do tipo B
CALB-NPM	Catalisador <i>Candida antarctica</i> do tipo B imobilizado com nanopartículas magnéticas de ferro
CEN	Comitê Europeu de Normalização
CG	Cromatografia Gasosa
EMBRAPA	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
EPE	Empresa de Pesquisa Energética
FAME	Fatty Acid Methyl Esters
FETRANSPOR	Federação das Empresas de Transporte de Passageiros do Estado do Rio de Janeiro
g	Gramas
IA	Índice de acidez
IAL	Instituto Adolfo Lutz
kg	Quilograma
LARBIO	Laboratório em Referência em Biocombustíveis
M	Mol
m ³	Metros cúbicos
min	Minutos
mg	Miligramas
mL	Mililitros
mm	Milímetros
mm ²	Milímetros quadrados
NAE	Núcleo de Assuntos Estratégicos da Presidência da República
nm	Nanômetros

NUTEC	Fundação Núcleo de Tecnologias do Ceará
NPM	Nanopartículas magnéticas
rpm	Rotações por minuto
RU	Restaurante Universitário
s	Segundos
s ²	Segundos quadrados
UFC	Universidade Federal do Ceará
UnB	Universidade Federal de Brasília
UNILAB	Universidade da Integração Internacional da Lusofonia-Afro Brasileira

LISTA DE SÍMBOLOS

Al_2O_3	Óxido de Alumínio
CO_2	Dióxido de Carbono
Fe_3O_4	Magnetita
H_2SO_4	Ácido Sulfúrico
KOH	Hidróxido de Potássio
NaOH	Hidróxido de Sódio
SiO_2	Óxido de Silício
US\$/kg	Dólares por Quilogramas
%	Por Cento
°C	Graus Celsius
®	Marca Registrada

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	17
1.1	Contextualização	17
1.2	Justificativa	17
2	OBJETIVOS	19
2.1	Objetivo Geral	19
2.2	Objetivos Específicos.....	19
3	REVISÃO DA LITERATURA	20
3.1	Principais matérias-primas para a produção de Biodiesel	20
3.1.1	Óleo residual de fritura.....	22
3.2	Principais processos de produção de Biodiesel	26
3.2.1	Pirólise.....	26
3.2.2	Esterificação	27
3.2.3	Transesterificação	28
3.2.3.1	<i>Catálise Química</i>	30
3.2.3.2	<i>Catálise Enzimática</i>	32
3.3	Qualidade do Biodiesel	34
3.4	Enzimas	36
3.4.1	Lipases	37
3.5	Imobilização de Enzimas.....	40
3.5.1	Imobilização de enzimas utilizando nanopartículas magnéticas....	43
3.6	Estado da Arte.....	46
4	METODOLOGIA	50
4.1	Caracterização e Pré-tratamento da matéria prima	50
4.1.1	Filtragem.....	50
4.1.2	Degomagem	50
4.1.3	Índice de Acidez	52
4.1.4	Viscosidade cinemática à 40 °C.....	53
4.1.5	Massa específica à 20 °C	54
4.2	Produção de Biodiesel por catálise química	54
4.3	Produção de Biodiesel por catálise enzimática	57
4.3.1	Preparação do Catalisador	57

4.3.1.1	<i>Produção de nanopartículas magnéticas (NPM) de ferro e tratamento com o suporte aminopropiltriétoxissilano (APTS)</i>	58
4.3.1.2	<i>Ativação do suporte com glutaraldeído</i>	58
4.3.1.3	<i>Imobilização da CALB ao suporte</i>	58
4.3.2	<i>Produção de ésteres</i>	58
4.4	Análise do teor de ésteres	60
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	61
5.1	Caracterização e Pré-tratamento da matéria-prima	61
5.1.1	Degomagem e Índice de Acidez	61
5.1.2	Viscosidade cinemática à 40 °C e Massa específica à 20 °C	62
5.2	Produção de Biodiesel por catálise química	64
5.2.1	Testes de Viscosidade cinemática à 40 °C e Massa específica à 20 °C	65
5.3	Produção de Biodiesel por catálise enzimática	66
5.4	Comparação do rendimento das reações	68
6	CONCLUSÃO	70
	REFERÊNCIAS	71
	APÊNDICES	77

1 INTRODUÇÃO

1.1 Contextualização

Um dos principais desafios da humanidade é produzir energia de forma limpa e renovável. Dentre as várias fontes de energias renováveis, apresenta-se o biodiesel, que é um combustível renovável derivado de plantas oleaginosas ou gorduras animais. Esse combustível pode ser usado em motores de ciclo diesel (em caminhões, tratores, ônibus e outros veículos automotivos) ou em motores estacionários para geração de outro tipo de energia, em geradores de eletricidade por exemplo. O biodiesel pode substituir parcial ou totalmente o óleo diesel nesses motores (BIODIESELBR, 2006; BRASIL, 2005). O principal método de produção do biodiesel é através de uma reação chamada de transesterificação. Nessa reação, o óleo interage com um catalisador, que pode ser químico ou enzimático, para formar o biodiesel e um subproduto (RAMOS *et al.*, 2011). Há outra matéria-prima capaz de produzir biodiesel: óleo residual de fritura. A utilização deste material se destaca também pelo caráter de preservação ambiental, pois esse resíduo é costumeiramente descartado indevidamente na natureza.

Desta forma, a utilização desse óleo residual de frituras na produção de biodiesel se apresenta como uma grande iniciativa para empresas e pesquisadores, pois tal processo seria benéfico tanto na geração de energia como na preservação do meio ambiente. Outro benefício ambiental do biodiesel é a diminuição das emissões de dióxido de carbono (CO₂) na atmosfera, pois a mistura ao diesel faz com que sua queima gere menores quantidades desse poluente (CARVALHO; RIBEIRO, 2012).

Dentro do cenário de preocupação com o meio ambiente e da crescente procura por energias renováveis, a produção do biodiesel por óleo residual pode ser considerada uma importante ferramenta para o desafio de produzir energia limpa, consciente e renovável.

1.2 Justificativa

O óleo residual de cozinha, quando descartado indevidamente, pode causar danos à água de rios e lençóis freáticos ou poderia causar problemas às estações de tratamento de esgoto, entupindo e sujando a rede de tubulação, tornando o tratamento mais caro e mais difícil. Cada litro de óleo despejado no esgoto urbano

tem potencial para poluir cerca de um milhão de litros de água, o que equivale à quantidade que uma pessoa consome ao longo de quatorze anos de vida (COSTA; SANTOS; DULLIUS, 2010; BARBOSA e PASQUALETTO, 2008).

Dentre os métodos de produção de biodiesel, se destaca a transesterificação por catálise química que apresenta bons rendimentos, porém necessita de temperaturas elevadas para a reação. Já a produção por transesterificação via catálise enzimática pode acontecer em condições mais brandas de temperatura (MESSIAS *et al.*, 2011).

O reaproveitamento desse resíduo para a produção de um insumo como o biodiesel corrobora com a intenção mundial de preservação ambiental e crescimento sustentável. E analisar e comparar esses dois meios de produção de biodiesel utilizando óleo residual de fritura se torna pertinente em âmbito de pesquisa, pois desenvolver e tornar mais eficiente esse processo é importante no desenvolvimento de tecnologias complementares no que diz respeito a utilização de óleo diesel.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

O objetivo geral desse trabalho foi produzir biodiesel a partir de óleo residual de fritura por transesterificação via catálise química e enzimática

2.2 Objetivos Específicos

- Realizar o pré-tratamento do óleo residual de fritura;
- Avaliar o índice de acidez do óleo residual;
- Obter biodiesel através da reação de transesterificação via catálise química;
- Obter biodiesel através da reação de transesterificação via catálise enzimática;
- Comparar os métodos de produção através do rendimento das reações.

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 Principais matérias-primas para produção de Biodiesel

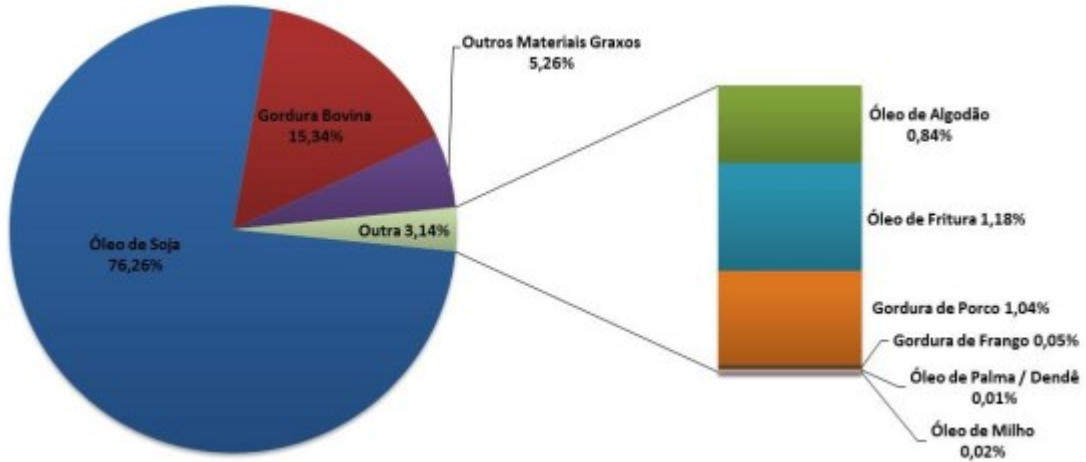
O biodiesel pode ser produzido por meio de várias matérias-primas diferentes. É possível obter esse combustível a partir de óleos vegetais, gorduras animais ou produtos residuais, como o óleo de fritura já usado. O Brasil encontra-se em uma posição privilegiada para o cultivo dessas matérias-primas, devido a sua grande extensão territorial e variabilidade climática presente no país. É possível contar no país com uma centena de culturas que podem fornecer matéria-prima para este combustível. Dessas, pelo menos dez apresentam um bom potencial para cultivo e exploração comercial do óleo com fins energéticos (MARQUES et al., 2016).

O nosso país apresenta uma série de vantagens para o plantio das oleaginosas do ponto de vista ambiental. O Brasil possui solos de boa qualidade e uma grande biodiversidade, estando situado entre várias latitudes e climas diversificados, além de possuir em seu território 25% de toda água doce em superfície e subsolo de todo o planeta. Tornando, assim, mais fácil o cultivo de espécies distintas nas suas regiões (FETRANSPOR, 2011).

Segundo Guabiroba, D'Agosto e Franca (2014), que verificaram dados da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) em 2010, a principal matéria-prima utilizada para a produção de biodiesel é o óleo de soja com 80,95% do total, seguido da gordura animal (13,88%) e óleo de semente de algodão (3,57%). O uso de óleo residual de fritura representa apenas 0,22% do total de matéria-prima existente. Esses dados estão bem próximos dos dados da pesquisa da Fetranspor (2011) – Federação das Empresas de Transporte de Passageiros do Estado do Rio de Janeiro –, que checkou dados da Empresa de Pesquisa Energética (EPE) também em 2010 e verificou que as principais matérias-primas para produção de biodiesel são: soja (78,3%), gordura animal (15,8%), algodão (3,7%), outros materiais graxos, incluindo óleo residual de fritura, mamona e dendê (2,2%).

De acordo com Ramos, *et al.* (2017), que verificou os dados do Boletim Mensal do Biodiesel da ANP, a hegemonia do óleo de soja para produção de biodiesel, em agosto de 2016, havia levemente diminuído em detrimento do aumento da participação de outras matérias-primas na produção (Figura 1).

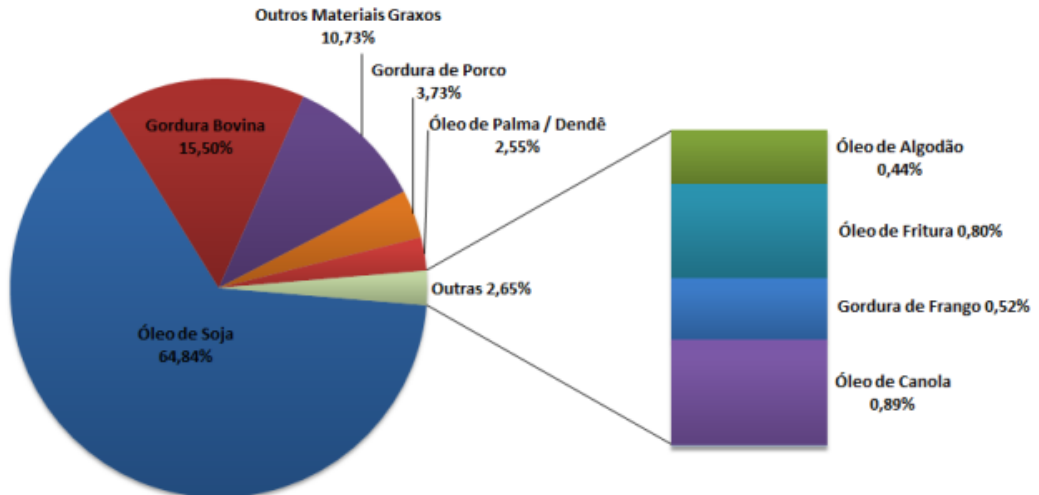
Figura 1 – Percentuais de utilização das matérias-primas na produção de biodiesel em agosto de 2016.



Fonte: ANP, 2016.

Já em janeiro de 2017, o óleo de soja teve um pouco menos ainda de participação na produção do biodiesel, porém continua sendo o principal insumo utilizado na produção nacional, com 64,84% do total. O maior crescimento nesse período de agosto de 2016 a janeiro de 2017 foi verificado nos Outros Materiais Graxos, que passou de 5,26% para 10,73% em 5 meses, como pode ser verificado na Figura 2.

Figura 2 – Percentuais de utilização das matérias-primas na produção de biodiesel em janeiro de 2017.



Fonte: ANP, 2017.

Como descrito acima, diversas matérias-primas tem o potencial de ser transformadas em biodiesel. De uma maneira geral, ésteres podem ser produzidos a partir de qualquer matéria-prima oleaginosa, porém nem todas podem ser usadas para obter um produto que detenha as características necessárias para atender às especificações internacionais do biodiesel.

O biodiesel é um componente fundamental para garantir a sustentabilidade econômica e socioambiental de nossa sociedade. No entanto, o biodiesel oriundo de oleaginosas, bem como de óleos de fritura e de gordura animal, não pode atender a demanda de combustíveis, uma vez que exigiria uma extensão exagerada das áreas cultiváveis, mesmo para um país com dimensões continentais como o Brasil (RAMOS *et al.*, 2011).

3.1.1 Óleo residual de fritura

A maior parte do biodiesel produzido no Brasil é de origem vegetal, com predominância da produção a partir do óleo da soja. A porcentagem de biodiesel brasileiro derivado da soja varia bastante, mas em média oscila entre 70% e 85% do total da produção nacional. Para diminuir a dependência de um só produto, o governo tem incentivado também o uso de outras matérias-primas (BIODIESELBR, 2006). Dentre esses materiais, o óleo residual de fritura, apesar de não fazer parte dos produtos mais utilizados para a obtenção de biodiesel, traz outro benefício que vai além da geração de um combustível limpo: o reaproveitamento de um material que poderia ser descartado incorretamente.

Uma vantagem do óleo de cozinha para a produção de biodiesel em relação às outras fontes de matéria-prima é a facilidade de obtenção do material. De acordo com Parente (2003), as possíveis fontes dos óleos e gorduras residuais são:

- a) As lanchonetes e as cozinhas industriais, comerciais e domésticas, onde são praticadas as frituras de alimentos;
- b) As indústrias nas quais processam frituras de produtos alimentícios, como amêndoas, tubérculos, salgadinhos e várias outras modalidades de petiscos;
- c) Os esgotos municipais onde a nata sobrenadante é rica em matéria graxa, que torna possível a extração de óleos e gorduras;
- d) Águas residuais de processos de certas indústrias alimentícias, como as indústrias de pescados, de couro etc.

Segundo Dib (2010), o processo de fritura pode ser definido como o aquecimento do óleo em temperaturas entre 160 e 220 °C na presença de ar durante longos períodos de tempo. Durante o processo de fritura ocorrem alterações físico-químicas no óleo, tais como:

- a) Aumento da viscosidade;
- b) Aumento do calor específico;
- c) Diminuição do número de iodo (número proporcional ao teor de insaturação do composto);
- d) Mudança na tensão superficial;
- e) Mudança no aspecto (cor);
- f) Aumento da acidez devido à formação de ácidos graxos livres;
- g) Aumento da tendência do óleo em formar espuma.

Ramos e seus colaboradores (2017) também descrevem sobre as alterações físico-químicas causadas pelo processo de fritura dos óleos:

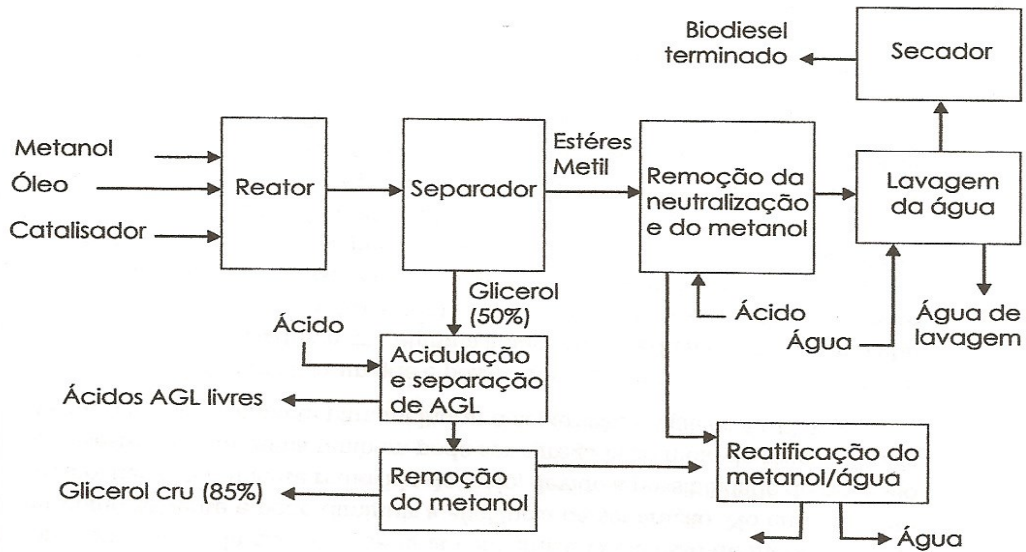
[...] a oxidação, que é acelerada pela alta temperatura do processo, é a principal responsável pela modificação das características físico-químicas e organolépticas do óleo. O óleo torna-se escuro, viscoso, tem sua acidez aumentada e desenvolve odor desagradável (RAMOS, *et al.*, 2017, p. 330).

De acordo com Fernandes e seus colaboradores (2008), o biodiesel produzido a partir do óleo de cozinha através do processo de transesterificação segue as seguintes etapas:

- a) Decantação e filtragem do óleo para eliminação de impurezas;
- b) Após limpo, o óleo é colocado em um reator de inox, onde é feita a reação com álcool (etanol ou metanol) e um catalisador (potassa cáustica ou metilato de sódio). Esta reação ocorre entre 2 e 3 horas;
- c) Após a reação ser concluída, o produto é colocado em tanque e após descanso ocorre a separação das fases (biodiesel e glicerina);
- d) Por um sistema de drenagem é extraído o biodiesel;
- e) O biodiesel retirado vai para outro tanque com agitação onde é adicionada terra filtrante e clarificante;
- f) Em outro tanque, o biodiesel passa por um filtro prensa para retirada da terra e outras impurezas, terminando assim o processo.

A figura abaixo demonstra a descrição do processo de forma esquemática:

Figura 3 – Esquema do processo de produção de biodiesel através de óleo residual.



Fonte: Fernandes, et al., 2008.

Para garantirmos uma matéria-prima de qualidade precisamos seguir alguns parâmetros que determinam a qualidade do óleo utilizado. A Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), em sua Resolução RDC nº 482, de 23 de setembro de 1999, designou e fixou as características mínimas de qualidade que óleos e gorduras vegetais devem obedecer. A Tabela 1 demonstra as características físicas e químicas que o óleo de soja deve apresentar.

Tabela 1 – Parâmetros de qualidade do Óleo de Soja.

Parâmetro	Norma
Densidade relativa	0,919- 0,925 (20°C/20°C) 0,916 - 0,922 (25°C/25°C)
Índice de refração (n _D ⁴⁰)	1,466 - 1,470
Índice de saponificação	189 – 195
Índice de iodo (Wijs)	120 – 143
Matéria insaponificável, g/100g	Máximo 1,5
Acidez, g de ácido oléico/100g	
. óleo refinado	Máximo 0,3
. óleo semi-refinado	Máximo 0,5
. óleo degomado	Máximo 1,0
. óleo bruto	Máximo 2,0

Índice de peróxido, meq/kg	Máximo 10
Fósforo, g/100g	
. óleo degomado	Máximo 0,02

Fonte: ANVISA (1999).

Existem três principais vantagens decorrentes da utilização de óleos residuais de fritura como matéria-prima para produção de biodiesel. A primeira é de caráter tecnológico, pois sua utilização faz com que não seja necessário o processo de extração do óleo vegetal como é feito com as outras matérias-primas oleaginosas. A segunda vantagem é econômica, pois o custo dessa matéria-prima é praticamente nulo devido a se tratar de um resíduo. E a terceira vantagem é de cunho ambiental, devido ao correto destino dado a um resíduo que, muitas vezes, é inapropriadamente descartado em ralos, rios ou no solo, impactando na biota desses sistemas (CHRISTOFF, 2006).

3.2 Principais processos de produção de Biodiesel

De acordo com Silva (2011), são quatro os fatores predominantes para a obtenção de um biodiesel de qualidade: a seleção da matéria-prima, a escolha dos catalisadores, a definição do álcool a ser utilizado na reação e, por fim, a escolha do método de produção do biodiesel, ou seja, a forma como esse processo de produção será conduzido.

Dentre os processos de produção para obtenção do biodiesel a partir de óleos vegetais, podem-se destacar três métodos: técnicas de pirólise, ou craqueamento térmico, esterificação e transesterificação, sendo esta a mais usualmente utilizada.

3.2.1 Pirólise

Segundo Christoff (2006), a pirólise, também chamada de craqueamento térmico, vem sendo estudada há mais de um século, principalmente em países que não possuem grandes reservas de petróleo. O craqueamento térmico é um aquecimento a elevadas temperaturas (acima de 450 °C) que consiste na quebra das moléculas do glicerol formando ésteres (Silva, 2011), ou seja, essa tecnologia é capaz de transformar diretamente óleos vegetais em ésteres.

Esse processo ocorre na ausência de oxigênio e em algumas situações é auxiliado por um catalisador para a quebra das ligações químicas, de modo a gerar moléculas menores. Os catalisadores mais comuns nesse tipo de processo são o óxido de silício (SiO_2) e o óxido de alumínio (Al_2O_3). O que dificulta o emprego maior dessa tecnologia é o fato de o equipamento usado para a pirólise ser de custo elevado, porém justifica-se o investimento no caso desses países com poucas reservas de petróleo pois o produto final é similar quimicamente ao óleo diesel (HOLANDA, 2004).

Um projeto realizado pela Universidade Federal de Brasília (UnB) e financiado pela Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (Embrapa) teve por objetivo desenvolver uma unidade de craqueamento térmico para converter óleos vegetais em um combustível com propriedades parecidas ao óleo diesel. O intuito foi fornecer esse protótipo de baixo custo a pequenos agricultores e cooperativas rurais, para que pudessem produzir o próprio combustível (CHRISTOFF, 2006).

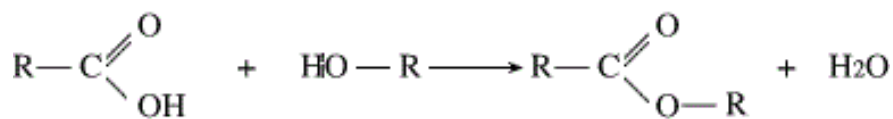
Contudo, segundo Holanda (2004), a ausência de oxigênio na pirólise acarreta em um combustível desoxigenado, causando perda de benefícios ambientais e esse combustível fica mais próximo da gasolina do que do óleo diesel. E ainda, segundo nomenclatura internacional e pela portaria no 255/03 da ANP, o combustível produzido pelo craqueamento térmico não é considerado biodiesel, apesar de ser um biocombustível semelhante ao óleo diesel.

3.2.2 Esterificação

Processos de esterificação de ácidos graxos assumem grande importância para a produção de biodiesel ao serem considerados rotas tecnológicas baseadas em matérias-primas de alta acidez. Portanto, o uso de reações de esterificação está usualmente associado ao desenvolvimento de processos híbridos, mesmo porque ácidos graxos representam matérias-primas de alto valor agregado, dificilmente compatível com a realidade do setor de biocombustíveis (RAMOS, *et al.*, 2011).

A esterificação vem sendo considerada outra rota promissora para a obtenção de biodiesel. Ela é nada mais do que a formação de ésteres por meio da reação entre um ácido graxo livre e um álcool de cadeia curta (metanol ou etanol) na presença de um catalisador ácido. A representação geral de uma reação de esterificação está mostrada na imagem a seguir.

Figura 4 – Reação de esterificação.



Fonte: PAULA, 2014. (Adaptado)

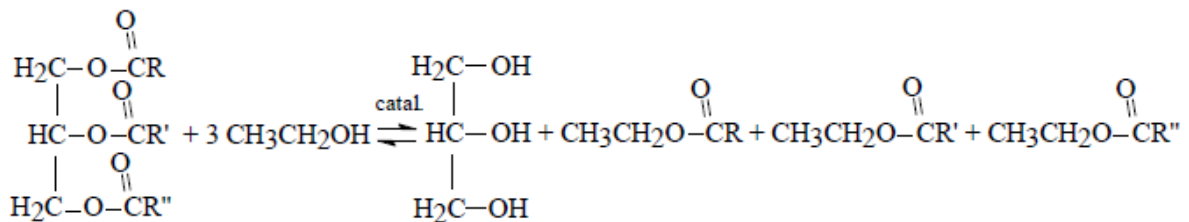
A reação de esterificação é uma reação reversível, cuja cinética é conduzida pelo princípio de Le Chatelier. Sendo assim, o ácido catalisa tanto a reação direta (esterificação) como na reação inversa (hidrólise do éster). O progresso da reação dependerá do deslocamento do equilíbrio químico no sentido da formação dos produtos, pela otimização de várias variáveis, tais como: temperatura, concentração do catalisador e a quantidade do reagente (VIEIRA, 2011).

3.2.3 Transesterificação

O principal método de produção do biodiesel é a transesterificação. A transesterificação é uma importante classe de reações orgânicas, por meio da qual um éster é transformado em outro, com a troca entre dois grupamentos alcóxidos. Se um dos reagentes for álcool, o processo de transesterificação também poderá ser chamado de alcoólise (SCHUCHARDT, *et al.*, 1988, *apud* VALLE, 2009).

Em condições amenas de temperatura e pressão, a transesterificação exige a presença de um catalisador, que pode ser tanto de natureza ácida, básica e também enzimática. Segundo Knothe, Gerpen e Krahl (2006), a catálise homogênea com catalisadores alcalinos, tais como hidróxidos de sódio e de potássio, apresentam velocidades de reações superiores àquelas decorrentes do uso de catalisadores ácidos. A imagem a seguir mostra a reação global de transesterificação utilizando etanol.

Figura 5 – Reação de transesterificação etílica.

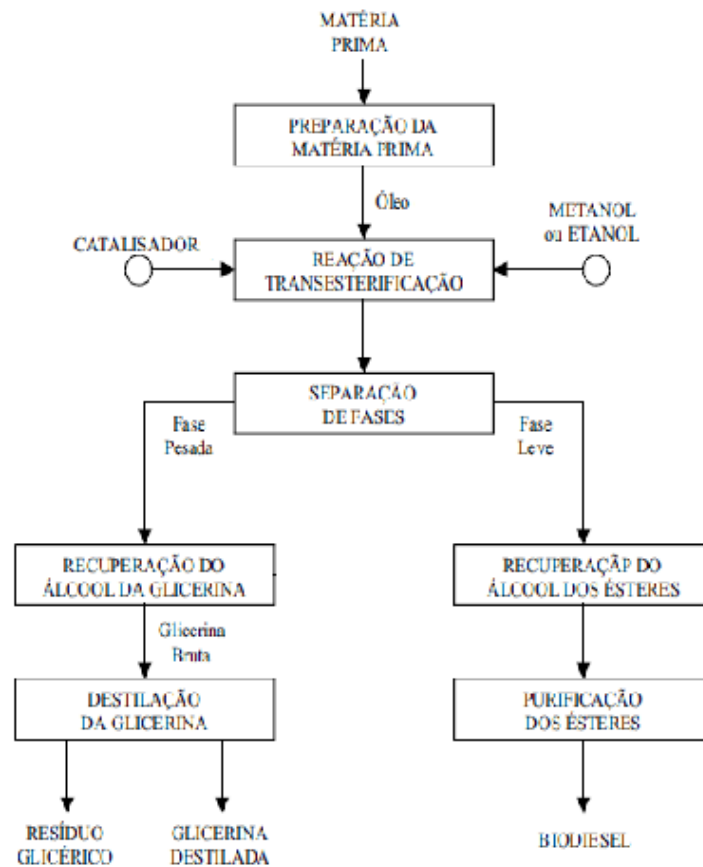


Fonte: Valle (2009).

Neste processo, um mol de triacilglicerol reage com três mols de álcool, na presença de um catalisador, que pode ser homogêneo, heterogêneo ou enzimático, para formar ésteres e um subproduto, o glicerol. Dentre os álcoois empregados na transesterificação de óleos e gorduras, os mais utilizados são o metanol e o etanol. O metanol é mais amplamente empregado na produção de biodiesel e, por ser mais reativo, implica em menor temperatura e tempo de reação. Os catalisadores mais comuns para uso na transesterificação em meio ácido são os ácidos de Brønsted-Lowry, como os ácidos sulfúrico e sulfônico. (LÔBO; FERREIRA; CRUZ, 2009; RAMOS *et al.*, 2011).

Segundo Parente (2003), o processo de produção de biodiesel a partir da transesterificação é composto das seguintes etapas:

Figura 6 – Etapas do processo de produção de biodiesel via transesterificação.



Fonte: Parente, 2003. (Adaptado)

- Preparação da matéria-prima: é necessário que a matéria-prima tenha o mínimo de umidade e de acidez;
- Reação de transesterificação: é a etapa onde vai ocorrer a transformação do óleo adicionado de metanol ou etanol em ésteres e glicerol;
- Separação de fases: após a reação de transesterificação, ocorre a separação entre os produtos obtidos na mesma. A fase mais pesada é composta de glicerina bruta e a fase menos densa é constituída dos ésteres metílicos ou etílicos. Ambas as fases apresentam excesso de álcool;
- Recuperação e desidratação do álcool: após a separação das fases, o álcool em excesso nas fases pesada e leve é recuperado, porém contém quantidades significativas de água, necessitando de uma separação. A desidratação do álcool é feita normalmente por destilação;
- Destilação da glicerina: a purificação da glicerina bruta é feita por destilação à vácuo, resultando um produto límpido e transparente, denominado comercialmente de glicerina destilada;

- f) Purificação desse combustível renovável: os ésteres deverão ser lavados por centrifugação e desumidificados posteriormente, resultando finalmente no biodiesel.

A seguir, a reação de transesterificação será aprofundada quanto ao tipo de catalisador utilizado na reação. Na catálise química, que pode ser feita através de meio ácido como em meio alcalino, também será discutida a escolha do álcool (metanol ou etanol) a ser misturado com o óleo vegetal. Na catálise enzimática, serão discutidas as diferenças dessa tecnologia em relação à catálise química e também serão descritas as principais enzimas utilizadas como catalisador na reação de transesterificação.

3.2.3.1 Catálise Química

A transesterificação via catálise química pode ser conduzida através de catalisadores ácidos e alcalinos (básicos). Quanto à escolha do álcool a ser utilizado na reação, Holanda (2004) apresenta apenas os álcoois simples passíveis de uso na reação de transesterificação: metanol, etano, propanol, butanol e amil-álcool.

Para Parente (2003), sob o viés econômico, a reação utilizando metanol é significativamente mais vantajosa que a reação via etanol. O quadro a seguir ressalta as vantagens da utilização do metanol em relação ao etanol para o autor.

Tabela 2 – Quadro comparativo das rotas metílica e etílica.

Quantidades e Condições Usuais Médias Aproximadas	Rotas do Processo	
	Metílica	Etílica
- Quantidade Consumida de álcool por 1.000 litros de Biodiesel	90 kg	130 kg
- Preço Médio do Álcool, US\$/kg	190	360
- Excesso Recomendado de Álcool, recuperável, por destilação, após reação	100%	650%
- Temperatura recomendada de Reação	60 °C	85 °C
- Tempo de Reação	45 min	90 min

Fonte: Parente (2003)

No entanto para o Caderno nº 2 do NAE (2005) – Núcleo de Assuntos Estratégicos da Presidência da República –, a transesterificação utilizando etanol, sob o ponto de vista técnico, pode se igualar a via metílica. Apesar de ser uma forma significativamente mais complexa, devido ao aumento da cadeia do álcool, modificando-se as quantidades estequiométricas entre óleo, álcool e catalisador, além

de outras variáveis da reação como agitação, temperatura e o tempo, é possível atingir um produto de qualidade similar ao biodiesel produzido via transesterificação metílica.

De acordo com Parente Jr e Castelo Branco (2004), não há restrições tecnológicas quanto ao álcool empregado na reação e a escolha do mesmo depende de cada situação específica, mas a tendência é a utilização da rota metílica devido ao preço do metanol ser mais barato do que do etanol.

Quanto aos catalisadores que podem ser utilizados para acelerar a reação de transesterificação, os catalisadores ácidos, dentre os quais o ácido sulfúrico (H_2SO_4) é o mais utilizado, demonstram uma cinética de reação mais lenta comparada aos catalisadores básicos. Uma outra característica da catálise ácida está atrelada a ser preciso a retirada desse catalisador após a reação, para que não ocorram possíveis danos aos motores (CANAKSI e GERPEN, 2001, *apud* DELATORRE, *et al.*, 2011). Christoff (2006) cita que o uso de catalisadores ácidos consegue obter altos rendimentos na reação, mas também que é um processo lento, que demora mais de três horas para atingir esse rendimento, sendo requisitadas temperaturas acima de 100 °C.

Já a catálise básica apresenta uma cinética de reação muito rápida e proporciona rendimentos várias vezes acima de 90% (CADERNOS NAE, 2005). Uma característica desse processo alcalino é que caso haja presença de água e ácidos graxos livres, o rendimento da reação fica desfavorecido e há uma produção de gel e sabão. A presença do sabão no produto final dificulta a separação do biodiesel da glicerina. E para evitar que isso ocorra o óleo e o álcool utilizados tem que ser desidratados para minimizar a produção de sabão, além disso deve haver um excesso do álcool para a remoção dos ácidos graxos livres (HOLANDA, 2004).

As bases mais comumente usadas para a catálise alcalina são o hidróxido de sódio (NaOH) e hidróxido de potássio (KOH). A diferença no emprego desses catalisadores, quanto ao resultado final do biodiesel, é muito pequena, porém o que leva ao NaOH ser mais usado na produção é o fato dele ser mais barato e ser usado em menores quantidades que o KOH. Embora a utilização do KOH apresente uma vantagem significativa, que é a possibilidade da destinação final dos resíduos de purificação da glicerina, isto não é possível empregando o hidróxido de sódio (PARENTE, 2003, 2004).

3.2.3.2 Catálise Enzimática

A catálise química é a base tecnológica para a produção comercial de biodiesel, porém a catálise enzimática vem despertando um grande interesse na comunidade científica. A utilização de enzimas para a catálise de biodiesel vem sendo estudada no Brasil desde a década de 80 e em 1984 desenvolveu-se uma patente em respeito ao uso de enzimas suportadas por polímeros orgânicos em reações. A principal dificuldade para sua utilização é de caráter econômico, pois as enzimas puras são essencialmente caras, porém a catálise enzimática, contando com um processo otimizado, apresenta vantagens muito promissoras em relação a catálise química (RAMOS *et al.*, 2011; CADERNOS NAE, 2005).

A catálise enzimática também é conhecida como biocatálise, pois as enzimas são catalisadores biológicos que tem um elevado grau de especificidade para com seus substratos. As principais enzimas utilizadas na produção de biodiesel são as lipases, que são enzimas que atuam sobre triacilgliceróis, promovendo reações de transesterificação (SILVEIRA *et al.*, 2015).

As lipases podem ser obtidas em diversos meios, como o microbiano, animal e vegetal. Segundo Rodrigues (2009), cada uma apresenta diferentes atividades catalíticas quanto ao modo de atuação com o substrato. O autor também cita que a quantidade de enzimas presentes na reação também influencia na atividade catalítica, pois quanto mais enzimas presentes, maior velocidade terá a reação, porém há uma faixa limite onde a adição de enzimas não influencia na taxa de formação do produto. De acordo com Messias e seus colaboradores (2011), as lipases mais resistentes aos álcoois nos processos catalíticos são: *Rhizomucor miehei*, *Rhizopus oryzae*, *Candida Antarctica*, *Pseudomonas cepacia*, *Photobacterium lipolyticum*.

Vários autores apontam as vantagens da catálise enzimática em relação a catálise química, seja por meio ácido ou meio alcalino (ANDRADE, 2012; CADERNOS NAE, 2005; SILVA, 2013; DELATORRE *et al.*, 2011; DIB, 2010; MESSIAS *et al.*, 2011; ROSSET; PORTO, 2015; SILVA, 2014; SILVEIRA *et al.*, 2015):

- a) Menor sensibilidade à presença de água, ou seja, são menos propensos a formação de sabão da reação;
- b) Melhores condições na etapa de separação do biodiesel, pois facilita a retirada da glicerina do produto final;

- c) Provoca menos impactos ambientais, uma vez que minimiza os resíduos gerados no processo;
- d) Emprega menores gastos com a energia de ativação por trabalhar com temperaturas mais amenas;
- e) A glicerina produzida apresenta mais pureza, possuindo maior valor de mercado;
- f) Se a enzima for utilizada em algum suporte imobilizada, é possível a sua reutilização;
- g) Possui uma maior diversidade nas matérias-primas potencialmente utilizáveis, incluindo óleos usados com elevados índices de acidez.

Para os mesmos autores, as principais desvantagens dessa tecnologia são os altos custos na obtenção das enzimas, as dificuldades referentes ao controle do processo reacional, menor rendimento e maior tempo de reação em relação a catálise química. Delatorre *et al.* (2011), montou um quadro comparativo com a principais vantagens e desvantagens da catálise enzimática em relação à catálise química.

Tabela 3 – Quadro comparativo das catálises enzimática e química.

Processo	Vantagens	Desvantagens
Químico	- Simplicidade	- Dificuldade de separação do catalisador
	- Alto rendimento	- Impossibilidade de reutilização do catalisador
	- Curto tempo de reação	- Dificuldade de utilização do etanol hidratado
		- Obtenção de produtos em menor grau de pureza
Enzimático	- Facilidade de separação do catalisador (suporte)	- Longo tempo de reação
	- Obtenção de produtos com maior grau de pureza	- Custo das enzimas
	- Possibilidade de utilizar etanol hidratado na reação	- Baixo rendimento

Fonte: Delatorre *et al.* (2011)

3.3 Qualidade do Biodiesel

Segundo Lôbo, Ferreira e Cruz (2009), para garantir a qualidade do biodiesel é necessário estabelecer padrões de qualidade, objetivando fixar teores limites dos contaminantes que não venham prejudicar a qualidade das emissões da queima, bem como o desempenho, a integridade do motor e a segurança no transporte e manuseio. Atualmente o padrão de qualidade americano, elaborado pela ASTM (American Society of Testing and Materials), através da norma ASTM D6751, e o estabelecido na União Europeia através da norma EN 14214 do Comitê Europeu de Normalização (Comité Européen de Normalisation - CEN) são geralmente usados como referência ou base para outros padrões. No Brasil as especificações são estabelecidas pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), através da Resolução nº 45 de 2014.

Abaixo se encontra uma tabela adaptada da resolução normativa nº 45 da ANP (2014), contendo alguns dos parâmetros de qualidade, de acordo com as três normas, mais importantes para a caracterização do biodiesel, esses parâmetros são discutidos posteriormente:

Tabela 4 – Alguns dos parâmetros de qualidade do biodiesel segundo as normas brasileira, europeia e americana.

Característica	Unidade	Brasil ANP 07/2008	EU EN 14214	EUA ASTM D6751
Massa Específica	Kg/m ³	850-900 a 20 °C	860-900 a 15 °C	---
Viscosidade cinemática a 40 °C	mm ² /s	3,0-6,0	3,5-5,0	1,9-6,0
Índice de acidez, máx.	mg KOH/g	0,5	0,5	0,5
Glicerina livre, máx.	% massa	0,02	0,02	0,02
Glicerina total, máx.	% massa	0,25	0,25	0,24
Água, máx.	mg/kg	500	500	500

Fonte: ANP, 2014. (Adaptado)

A massa específica é a relação entre a massa de uma substância e o volume que esta ocupa. Os motores são concebidos para operar com combustíveis com determinados limites máximos e mínimos de massa específica. Sendo assim, um valor acima do valor máximo estipulado pela norma leva à formação de uma mistura rica ar/combustível, aumentando assim a emissão de poluentes. Por outro lado, um valor abaixo do valor mínimo estipulado pela norma indica um excesso de álcool e

leva à formação de uma mistura pobre, o que leva à perda de potência e ao aumento do consumo de combustível (SILVA, 2014).

A viscosidade cinemática de um fluido é a sua resistência ao fluxo sob a ação da gravidade. Se a viscosidade tiver um valor muito baixo, haverá um menor rendimento por parte do motor. Por outro lado, uma viscosidade elevada causa um aumento da pressão máxima de entrada do combustível. Como consequência, irá ocorrer uma incorreta combustão na câmara de combustão e um elevado desgaste da bomba injetora, podendo até danificar-se (SILVA, 2009).

Segundo Silva (2014), o índice de acidez é um parâmetro importante no mercado dos combustíveis. Uma acidez elevada pode ter um efeito de solvente forte nas borrachas e tubos, provocando a sua rotura. Um elevado índice de acidez pode ainda levar à formação de depósitos, provocando o entupimento do filtro do combustível.

A glicerina é um coproduto da reação de transesterificação de óleos e gorduras. A determinação da glicerina residual serve como parâmetro para avaliar a eficiência do processo de purificação do biodiesel. Altas concentrações de glicerina no biodiesel provocam problemas de armazenamento, pois quando o biodiesel é misturado com o diesel de petróleo, observa-se a separação da glicerina nos tanques de estocagem. A glicerina livre residual pode ser facilmente eliminada através de lavagens do biodiesel. A glicerina total é a soma da concentração da glicerina livre com a glicerina combinada, que inclui mono-, di- e triglicerídeos, e é proveniente da reação incompleta dos glicerídeos (LÔBO; FERREIRA; CRUZ, 2009).

Já análise da concentração de água é de grande importância, de acordo com Silva (2009), pois ela reduz o desempenho do motor, já que dificulta a combustão, aumentando assim os consumos. A água provoca a oxidação dos componentes metálicos e leva ao desgaste prematuro da bomba injetora. A água pode ainda reagir com o óleo ainda presente no biodiesel, mesmo que em proporções fragmentárias, dando origem a sabões e glicerina.

3.4 Enzimas

A vida celular depende do ininterrupto acontecimento de uma série de reações químicas, que necessitam atender duas exigências: serem muito específicas, pois necessitam gerar produtos bastante singulares e devem acontecer em velocidades adequadas à fisiologia celular. A presença de catalisadores nessas reações permite a solução dessas duas necessidades expostas. Praticamente todas as reações químicas que acontecem nos organismos são catalisadas. Os catalisadores das reações biológicas são as enzimas, uma importante classe de proteínas (BORZANI *et al.*, 2001; MARZZOCO; TORRES, 1999).

As reações catalisadas por enzimas aumentam a sua velocidade em uma ordem de grandeza de 10^6 a 10^{12} em relação a reações não catalisadas e algumas vezes maior que as reações catalisadas por catalisadores inorgânicos. Outro ponto positivo das enzimas em comparação com catalisadores inorgânicos é o fato de que, devido ao seu alto grau de especificidade, as enzimas selecionam, entre as milhares de reações potencialmente possíveis em um organismo, aquelas que irão efetivamente acontecer (BORZANI *et al.*, 2001; MARZZOCO; TORRES, 1999).

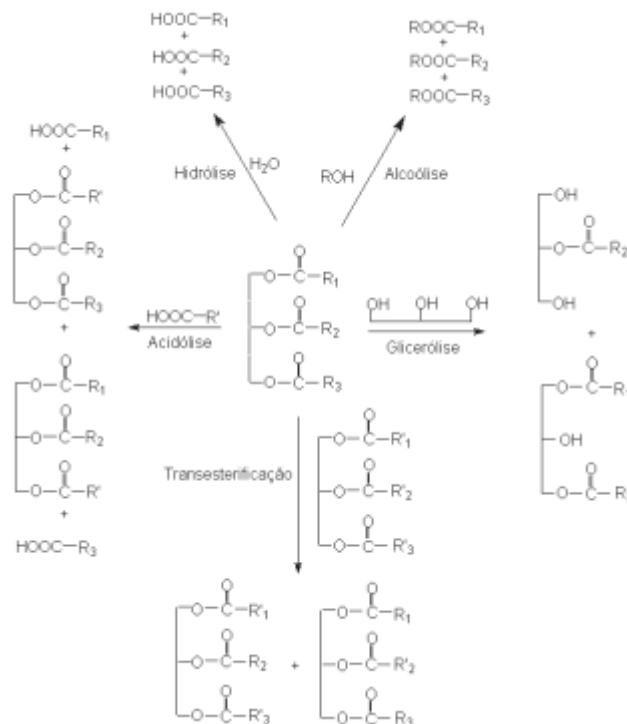
De acordo com Messias *et al.* (2011), diversos processos tecnológicos utilizam catalisadores biológicos em suas reações químicas e a utilização de enzimas possibilita que esses processos se desenvolvam tão eficientemente quanto aos realizados pela natureza, sem prejudicar o meio ambiente. Com isso, a demanda de comercialização dessas enzimas tem crescido a cada ano e existem aproximadamente 200 tipos de enzimas utilizadas comercialmente.

As enzimas podem ser divididas em 6 classes: oxidoreduases, transferases, hidrolases, liases, ligases e isomerases. E a principal classe utilizada comercialmente são as hidrolases, que constituem aproximadamente 75% das enzimas industrializadas. As hidrolases são as enzimas que se associam as moléculas da água para promover a quebra de ligações covalentes. Dentro da classe das hidrolases, as lipases se apresentam como o terceiro maior grupo de enzimas em vendas e é esse grupo de enzima que é o mais utilizado em reações para formação de ésteres etílicos e metílicos (MESSIAS *et al.*, 2011; ESTUDOPRATICO, 2018).

3.4.1 Lipases

As lipases estão presentes no grupo das hidrolases (glicerol éster hidrolases, E.C. 3.1.1.3) e agem sobre a ligação éster de vários compostos, tendo os acilgliceróis como seus melhores substratos. Na reação com os acilgliceróis há a liberação de ácidos graxos livres, diacilgliceróis, monoacilgliceróis e glicerol livre. A função primordial das lipases é catalisar a hidrólise de triglicerídeos, porém em condições em que não há muita disponibilidade de água no meio reacional, grande parte das lipases são capazes de realizar a catálise de reações reversas como esterificação e transesterificação (interesterificação, acidólises e alcóólises), entre outras. A Figura 7 demonstra as reações que podem ser catalisadas por lipases. (ANDRADE, 2012; CASTRO *et al.*, 2003; RODRIGUES, 2009).

Figura 7 – Reações catalisadas por lipases.



Fonte: Castro (2003)

As lipases apresentam vantagens importantes sobre os catalisadores clássicos, como a sua elevada especificidade ao substrato, a regioseletividade, que permite que a reação ocorra no sentido correto dentre os vários potencialmente possíveis, e a enantioseletividade, que é capacidade das lipases de discriminar os enantiomêros de uma mistura racêmica. Essas características permitem a catálise de reações com um número reduzido de subprodutos, com baixo custo no tratamento de

resíduos e necessitando de condições brandas de temperatura e pressão (CASTRO *et al.*, 2003; RAMOS *et al.*, 2011).

Essa versatilidade faz com que as lipases sejam enzimas de alto poder catalítico e devido a isso, a sua utilização vem aumentando nos últimos anos, se tornando a enzima preferencial para as indústrias de vários campos biotecnológicos, como na indústria de alimentos (desenvolvimento de aromas e maturação de queijos), de detergentes, farmacológicas (síntese de naxopreno e ibuprofeno), agroquímica (inseticidas e pesticidas), oleoquímica (hidrólise de óleos e gorduras, síntese de biosurfactantes), indústrias de couro, têxteis, de cosméticos e também de papel (RAMOS *et al.*, 2011; ANDRADE, 2012).

Como já citado no tópico anterior, as lipases podem ser obtidas em diversos meios. De acordo com Cruz Júnior (2007), elas são encontradas em tecidos de vários animais e plantas, e podem ser produzidas por fermentação usando várias espécies de microrganismos, tais com os fungos *Aspergillus mucor*, *Rhizopus penicillium*, *Geotrichum sp.*, por leveduras de *Tulopsis sp.* e *Cândida sp.* e bactérias como *Pseudomonas sp.*, *Achromobacter sp.* e *Staphylococcus sp.* Para o autor, a utilização de lipases de microrganismos são mais economicamente viáveis do que as lipases de fontes animais e vegetais, pois essas duas últimas fontes apresentam um alto custo no isolamento da enzima.

Segundo Rodrigues (2009), as reações de síntese orgânica, em sua maioria, são catalisadas por lipases de origem microbiana. Existem lipases com estruturas determinadas como lipase pancreática equina, lipase pancreática humana e lipase pancreática bovina, as de *Humicola lanuginosa*, *Rhizopus delemar*, *Geotrichum candidum*, *Mucor miehei*, *Pseudomonas glumae*, *Candida rugosa*, *Candida antarctica*, *Chromobacterium viscosum* (CRUZ JÚNIOR, 2007). Destaca-se dentre essas lipases, as que são produzidas pela levedura *Candida sp.*, pois são enzimas bastante estabelecidas no contexto da biocatálise, especificamente a lipase de *Candida antarctica* do tipo B (CALB), demonstrada na Figura 8 (MARIA, *et al.*, 2005, *apud* SOUZA, 2013).

Figura 8 – Modelo em 3D da lipase de *Candida antarctica* do tipo B (CALB).



Fonte: Cruz Júnior, 2007.

A lipase CALB vem sendo estudada para futuras aplicações em indústrias alimentícia, farmacêutica, de detergentes, de cosméticos, de papel, têxtil e oleoquímica (HASAN, SHAH e HAMEED, 2006, *apud* SOUZA, 2013). Ao contrário da maioria das lipases, que apresentam uma “tampa” maior na entrada do sítio ativo, a CALB possui uma tampa reduzida, facilitando a entrada de substratos e a saída de produtos (UPPENBERG *et al.*, 1994, *apud* SOUZA, 2013).

Essas aplicações citadas podem ser limitadas quanto a estabilidade e quanto a reutilização da enzima para novas catálises. Isso acontece devido ao fato da enzima ser inserida livre no meio reacional. Para solucionar tal problema, o desenvolvimento de técnicas de imobilização dessas enzimas tem se tornado importante. O principal interesse em imobilizar uma enzima é a obtenção de um biocatalisador com estabilidade e atividade que não sejam afetadas durante a reação, comparando com o que acontece quando a enzima é utilizada livre. A enzima imobilizada apresenta atividade catalítica superior à enzima livre, além de proporcionar a reutilização das mesmas e facilitar a separação dos produtos (CRUZ JÚNIOR, 2007).

3.5 Imobilização de enzimas

A catálise química ainda é a mais utilizada comercialmente para produção de biodiesel devido a competição técnica e consequentemente financeira com a catálise enzimática se demonstrar de maneira pró catálise química. Para que a catálise enzimática possa competir mais igualmente, alguns pontos técnicos têm que ser mais considerados em estudos e pesquisas. Devido a sua natureza proteica, as lipases podem sofrer uma inativação durante o processo reacional, perdendo assim a sua atividade catalisadora gradativamente. Para o processo enzimático se tornar economicamente viável, com seus catalisadores de alto custo (lipases), é necessário realizar a recuperação e reutilização dessas lipases. Tal ponto é atingido utilizando-se enzimas imobilizadas (SILVA, 2013; SOUZA *et al.*, 2016).

Segundo Silva (2013) e Souza *et al.* (2016), a imobilização da enzima ajuda na recuperação da mesma em meio a reação, tornando possível a sua futura reutilização. A estabilidade enzimática necessária para a reação também é alcançada com a técnica da imobilização, pois esse processo pode ainda alterar as características da própria enzima, produzindo assim um catalisador mais estável, ativo e específico, além de aumentar a vida útil do mesmo. A Tabela 5 traz as principais vantagens das enzimas imobilizadas em relação às enzimas livres. Portanto, a imobilização enzimática vem sendo considerada a tecnologia mais promissora quanto a competição com a catálise química, para possibilitar cada vez mais a aplicação de enzimas em larga escala.

Tabela 5 – Quadro comparativo entre enzimas livres e enzimas imobilizadas.

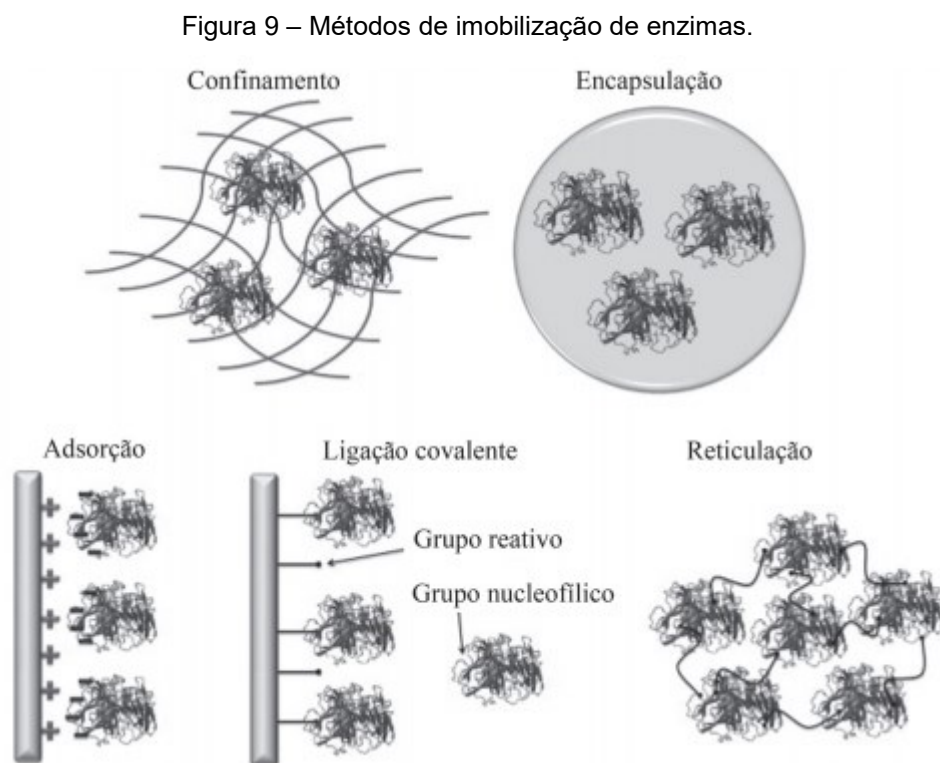
Características	
Enzima Livre	Enzima Imobilizada
- Dificuldade de recuperação e reutilização	- Fácil separação substrato/produto e capacidade de reuso
- Alto custo, baixa eficiência e insolúvel em meio não aquoso	- Alta eficiência
- Atividade instável, influenciada pela temperatura e pH	- Atividade estável em uma ampla faixa de temperatura e pH

Fonte: Silva, 2013.

De acordo com Cortez, Castro e Andrade (2016), imobilização é um termo geral que descreve as muitas formas de fixação, encapsulamento ou aprisionamento de células ou enzimas em um suporte sólido. Andrade (2012) cita que no caso específico da imobilização de células, alguns microrganismos tem a habilidade de se

fixarem em suporte sólidos por meio de ligações físico-químicas que são naturais dos mesmos.

Diversos autores da literatura dissertaram sobre as diferentes técnicas de imobilização de enzimas. De acordo com Cruz Júnior (2007), Rodrigues (2009), Ramos *et al.* (2011), Silva (2013), Santos *et al.* (2017), Souza *et al.* (2016) e Cortez, Castro e Andrade (2017) as técnicas mais conhecidas para produzir enzimas imobilizadas são as seguintes: adsorção em matérias insolúveis hidrofóbicos, ligação covalente a uma matriz insolúvel, ligação cruzada entre enzima e suporte, encapsulação, confinamento em matrizes poliméricas e reticulação. A Figura 9 demonstra essas técnicas.



Fonte: Souza, et al., 2016.

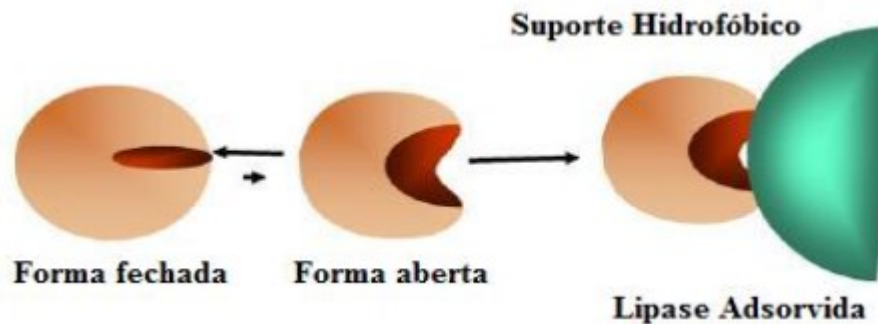
Segundo Rodrigues (2009) e Ramos *et al.* (2011), estes procedimentos estão bastante difundidos tanto em bancadas experimentais como em aplicações industriais, e podem ser divididos em duas grandes categorias: técnicas que a enzima fica retida no interior da matriz de imobilização (encapsulação) e técnicas que a enzima se posiciona na superfície de um suporte.

No método de imobilização por encapsulação, a enzima fica embebida em um “gel”, que deverá ter porosidade adequada para permitir a interação entre

substratos e produtos enquanto a enzima fica retida na matriz. Esse gel é parte da mistura que acontece a polimerização da matriz, à medida que essa polimerização acontece, a matriz se forma em volta da enzima. A vantagem desse método é que ele protege a enzima do contato direto com o meio reacional (RAMOS *et al.*, 2011; SOUZA, *et al.*, 2016).

As tecnologias de imobilização na superfície do suporte podem ocorrer por adsorção física ou por ligações covalentes. A adsorção (Figura 10) é um método simples onde a enzima é imobilizada por ligações fracas ou de baixa energia (interações hidrofóbicas, forças de van der Waals, ligações de hidrogênio e ligações iônicas). Esse método é indicado em reações em meios orgânicos, pois não necessitam de fortes ligações entre enzima e suporte e sua principal vantagem é a simplicidade e baixo custo. Já na imobilização por ligações covalentes, a ligação ao suporte é feita por ligações covalentes, que tem uma força mais elevada, causando uma maior rigidez na estrutura. Esse método é o mais efetivo em termos de estabilidade térmica e operacional das enzimas (RODRIGUES, 2009; SOUZA *et al.*, 2016).

Figura 10 – Imobilização de lipase por adsorção física em suporte hidrofóbico



Fonte: Mendes (2009)

O sucesso na imobilização depende da correta escolha da técnica a ser utilizada. Para escolher o método adequado e o suporte ideal de imobilização da enzima são considerados dois fatores: as características peculiares de cada enzima e a condição de uso dessa enzima imobilizada. Devido a diversidade desses fatores e sendo essa escolha particular para cada enzima e tipo de aplicação, não há um método nem um suporte aplicáveis que sejam universais para todas as enzimas. Assim, é indispensável o conhecimento prévio das características do suporte e o efeito que cada técnica pode causar em cada enzima, para que haja uma escolha adequada. Em relação ao método de adsorção, vários suportes estão sendo estudados nos

últimos anos, com destaque para as nanopartículas magnéticas (ANDRADE, 2012; RAMOS *et al.*, 2011; SOUZA, 2013; SOUZA *et al.*, 2016).

3.5.1 Imobilização de enzimas utilizando nanopartículas magnéticas

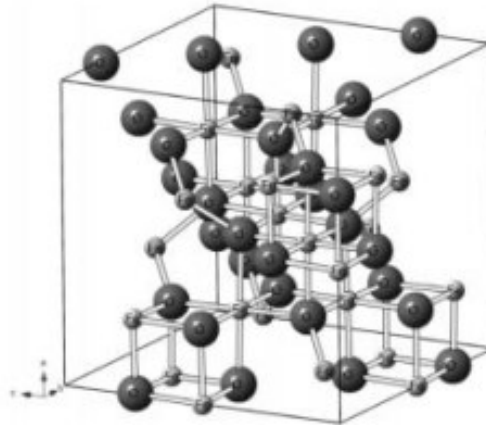
Várias áreas da indústria têm estudado as nanopartículas magnéticas para as suas aplicações nos últimos anos, com destaque na indústria de biocatalizadores, na imobilização de enzimas. As nanopartículas magnéticas têm se apresentado como um bom material para suporte na imobilização de enzimas devido ao seu baixo teor de toxicidade, sua estabilidade térmica, sua grande área superficial em relação ao volume, por possuir boas propriedades mecânicas, ser resistente aos ataques microbianos e aos solventes orgânicos. A principal vantagem de sua aplicação na imobilização de enzimas, não citada anteriormente, é sem dúvida a possibilidade da separação do meio reacional mais rapidamente, apenas aplicando um campo magnético externo para remover o suporte. Essa vantagem se torna ainda mais importante quando o meio reacional é viscoso, como óleos e gorduras por exemplo, que tornam a separação do biocatalisador mais difícil (GARCIA, 2010; HENRIQUES, 2016; LIMA, 2016).

As nanopartículas podem ser definidas de maneira geral como partículas ultrafinas com tamanho reduzido, geralmente na ordem do nanômetro, com tamanhos entre 1 e 100 nm. Devido à essa escala nano de tamanho, as nanopartículas apresentam propriedades físicas, químicas e biológicas alteradas em relação a mesma substância na forma molecular. Apresentam também a maioria de seus átomos e moléculas localizados na área superficial, que é grande em relação ao volume, permitindo assim a transferência de elétrons do material biológico para a superfície do suporte (SANTOS *et al.*, 2015; GARCIA, 2010; HENRIQUES, 2016).

As nanopartículas como suporte imobilizador de enzimas tem sido desenvolvida a partir de diversos materiais, como polímeros, metais, óxidos metálicos, cerâmicas, silicatos e partículas magnéticas. De acordo com diversos autores da literatura, como Souza (2013), Santos *et al.* (2015), Lima (2016), Rocha (2016) e Henriques (2016), dentre os óxidos metálicos potencialmente aplicáveis, a magnetita (Fe_3O_4) é o material que mais vem atraído os pesquisadores na área de imobilização de enzimas, devido às suas ótimas propriedades magnéticas, facilidade de síntese e biodegradabilidade.

A magnetita (Fe_3O_4) é um óxido de ferro muito importante pois muitos organismos desenvolvem esse mineral para auxiliar na sua orientação geográfica e também é responsável pelas características magnéticas das rochas. A estrutura desse mineral é cristalina, formada por 32 íons de O^{2-} organizados formando uma célula cúbica unitária (Figura 11). Apesar de apresentar propriedades magnéticas menores que nanopartículas magnéticas de ferro e cobre em estado puro, a magnetita possui algumas melhorias, como uma maior estabilidade oxidativa, não é tóxica, é compatível em sistemas aquosos, proporciona uma maior transferência de massa, favorecendo a imobilização de diversas enzimas, inclusive as lipases (SOUZA, 2013; ROCHA, 2016; HENRIQUES, 2016).

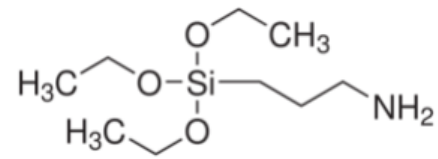
Figura 11 – Estrutura cristalina da magnetita.



Fonte: Lima (2016)

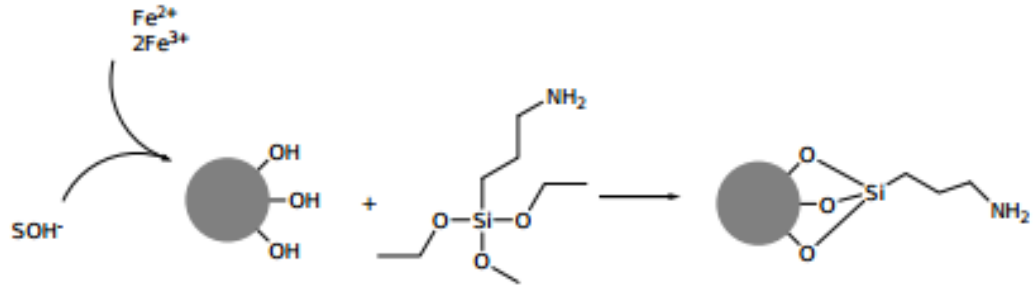
Um problema das nanopartículas magnéticas consiste na possibilidade da sua fácil oxidação e alteração de sua estrutura quando exposta em certos meios reacionais ou até ao ar, provocando perda de magnetismo e dispersibilidade. Devido a isso, para algumas aplicações, é importante que o suporte seja revertido ou modificado por algum material, para garantir essa estabilização. Portanto, a modificação da superfície dessas nanopartículas por silanos, como o aminopropiltrióxido de silano (APTS), pode proporcionar pontos de ligação para diferentes moléculas. O APTS é uma molécula bifuncional que contém grupos alcóxidos que podem se ligar covalentemente às nanopartículas, usando os grupos amina ($-\text{NH}_2$) para modificá-las (SOUZA, 2013; LIMA 2016; ROCHA, 2016). A Figura 12 demonstra a molécula de APTS e a Figura 13 demonstra como esse silano modifica as nanopartículas magnéticas de magnetita.

Figura 12 – Molécula de aminopropiltrietoxissilano (APTS).



Fonte: Rocha (2016)

Figura 13 – Síntese de nanopartículas de magnetita e funcionalização por APTS.



Fonte: Souza (2013)

3.6 Estado da Arte

Nesse tópico será decorrido o que vem sendo feito quanto ao tema dessa monografia na literatura disponível. Vários autores estudaram a produção de biodiesel com óleo residual por catálise química e também pela via catálise enzimática. Seus resultados serão aqui expostos e servirão de base para comparação com os resultados alcançados nesse trabalho.

Barbosa (2017) utilizou óleo residual de fritura para a produção de biodiesel através da transesterificação alcalina, sendo o álcool o metanol e o catalisador o hidróxido de potássio (KOH) e obteve taxas de conversão entre 70 e 80%, o que não caracteriza o produto final como biodiesel devido à exigência da ANP de uma taxa de conversão de no mínimo 96,5%. Em seu experimento alguns parâmetros não atenderam às normas da ANP, como índice de acidez e estabilidade oxidativa, porém os outros parâmetros se enquadraram às exigências. O autor concluiu que a produção de biodiesel através de óleo residual requer etapas mais efetivas de pré-tratamento da matéria-prima.

Cunha (2016) também trabalhou com óleo residual de fritura para produzir biodiesel, coletado no restaurante universitário (RU) de sua universidade. Na sua reação de transesterificação via catálise química, o autor também utilizou metanol e KOH, porém aplicou uma metodologia de degomagem para o pré-tratamento do óleo utilizado. O resultado obtido pelo autor foi uma taxa de conversão de 89% e ele concluiu que outras proporções de álcool e catalisador poderiam melhorar o rendimento da reação. Coutinho e seus colaboradores (2015) também coletaram óleo residual do RU de sua universidade e utilizaram os mesmos reagentes de Cunha (2016), obtendo uma taxa de conversão de 93%.

Borsato e seus colaboradores (2010) estudaram a otimização da produção de biodiesel via transesterificação química, utilizando hidróxido de sódio, hidróxido de potássio, metóxido e etóxido de sódio como catalisadores. Os resultados da otimização indicaram, com metanol, um rendimento de 97,61% quando se usa 30,77% de NaOH e 69,23% de metóxido de sódio e, com etanol, um rendimento de 89,32% quando se usa apenas o etóxido de sódio. Os autores concluíram que a rota metílica se apresenta como superior quanto ao rendimento da reação.

Costa, Santos e Dullius (2010) estudaram a produção de biodiesel de óleo residual por transesterificação, utilizando metanol e hidróxido de sódio (NaOH) como catalisador em uma usina piloto com capacidade de até 380 l/batelada. Os primeiros testes na usina piloto indicaram taxas de conversão de ésteres entre 89 e 91%, ficando para futuros trabalhos a otimização da metodologia para atingir às exigências da legislação, já que esse biodiesel será testado em uma frota cativa de veículos com motores diesel.

Dib (2010) comparou alguns parâmetros de qualidade de seu biodiesel produzido através da reação de transesterificação de óleo residual com metanol e NaOH como catalisador com biodieseis B100 de óleos vegetais e animais fornecidos por duas empresas e não encontrou quaisquer disparidades nos resultados.

Já no trabalho de Silva (2011) foi feita uma otimização das condições reacionais para a produção de biodiesel de óleo de fritura através das seguintes variáveis: tempo de reação, tipo de catalisador, razão molar, rotação, concentração de catalisador e temperatura. O máximo rendimento obtido através dessa otimização por planejamento fatorial foi nas condições: KOH como catalisador, razão molar de 7:1 álcool:óleo, rotação de 80rpm, concentração do catalisador de aproximadamente 1,7% (m/m), temperatura de 48 °C, para o biodiesel metílico, e 30 °C, para o biodiesel etílico e tempo de reação de 60 minutos para o biodiesel metílico e 30 minutos para o etílico.

Nye e seus colaboradores (1983) investigaram a reação de transesterificação de óleos de fritura com metanol, etanol, n-propanol, iso-propanol, n-butanol e 2-etoxietanol em meios ácido e básico. O maior rendimento foi obtido com o metanol em meio alcalino, utilizando KOH como catalisador. Nesse mesmo estudo, alguns dos ésteres de menor viscosidade foram selecionados para a realização de testes preliminares em motores do ciclo diesel. O éster metílico obtido em meio básico não apresentou problemas de ignição e desempenho, apresentando pouca ou nenhuma fumaça na exaustão, o que vai de acordo com o trabalho de Mittelbach e Tritthart (1988), onde a utilização de biodiesel de óleos de fritura em motores do ciclo diesel apresentou bons resultados.

Agora, citando os trabalhos que produziram biodiesel através da catálise enzimática, temos primeiramente o trabalho de Vieira, Simões e Caetano (2009), onde

os mesmos produziram biodiesel através da reação enzimática de óleo residual com etanol. Foram estudadas a influência de diversas variáveis do processo como temperatura de reação, pureza do álcool e razão mássica óleo:catalisador. Alguns parâmetros foram analisados quanto à norma europeia EN 14214 e concluiu-se que ainda faltam estudos para otimizar o processo de produção para que o resultado se encontre de acordo com as exigências.

No trabalho de Rodrigues (2009), foram avaliados diferentes óleos vegetais (soja, girassol, arroz) para a transesterificação enzimática com diferentes álcoois (metanol, etanol, propanol e butanol). As reações foram catalisadas por três catalisadores comerciais (Lipozyme® TL-IM, Novozym® 435 e Lipozyme® RM-IM) onde foi verificado que cada lipase apresentou uma especificidade diferente em relação ao álcool preferencial para a reação de transesterificação e quanto aos diferentes óleos vegetais, os resultados se mostraram semelhantes, mostrando que a escolha do óleo é um fator mais econômico do que tecnológico.

O autor Silva (2013) produziu biodiesel através da síntese enzimática de óleos de babaçu, macaúba e côco utilizando etanol como álcool e a lipase imobilizada *Burkholderia cepacia* como catalisador. Com um tempo de reação de 14h, a transesterificação resultou em rendimentos de 95,9% com erro percentual de 4,1% e as amostras também se enquadraram dentro das normas estipuladas pela ANP.

Rosset e Porto (2015) estudaram a reação enzimática de transesterificação de óleo de soja. Foram estudadas as seguintes enzimas: *Candida antarctica*, *Candida rugosa*, *Candida cylindracea*, *Hog pancreas*, *Porcine pancreas*, *Rhizopus niveus* e *Pseudomonas fluorescens*. A lipase de maior eficiência foi a *Candida antarctica*, resultando numa eficiência da reação de 84,1%.

Cruz Júnior (2007) imobilizou lipase de *Candida antarctica* tipo B (CALB) em esferas de quitosana e utilizou-as na transesterificação enzimática de óleo de mamona comercial com álcool etílico. A reação foi conduzida com uma razão molar de 3:1 de álcool:óleo, com 3% da enzima imobilizada e ausente de qualquer solvente orgânico, resultando em rendimentos de conversão de ésteres etílicos superiores a 90%. Dessa forma, foi possível verificar que existe a viabilidade do uso de enzimas imobilizadas na produção de biodiesel de mamona sem o uso de solventes orgânicos derivados do petróleo.

Royon e colaboradores (2007) utilizaram óleo de semente de algodão para a produção de biodiesel através de lipase imobilizada de *Candida antarctica* (comercialmente disponível). Após 24h de reação (50 °C), obteve-se 97% do éster formado. Hernández-Martín e Otero (2008) também utilizaram a lipase citada para síntese enzimática do biodiesel via alcoólise para diferentes óleos vegetais (girassol, oliva, soja e borragem). Após 48h de reação, a lipase converteu 84% dos óleos em ésteres etílicos.

Xie e Ma (2009) imobilizaram a lipase de *Thermomyces lanuginosa*, utilizando nanopartículas magnéticas modificadas com APTS e utilizaram esse biocatalisador na reação de transesterificação do óleo de soja com metanol. Outro estudo dos mesmos autores, no ano seguinte, dissertou sobre a imobilização por ligação covalente da lipase em nanopartículas magnéticas de magnetita, para aplicação em reação de transesterificação enzimática de óleo de soja. A conversão de ésteres resultante foi de 90%.

4 METODOLOGIA

A metodologia desenvolvida nesse trabalho consistiu na produção de biodiesel utilizando óleo de soja residual como matéria-prima, por meio de dois processos de produção, transesterificação por catálise química e por catálise enzimática, a fim de comparar o resultado dos dois métodos. O óleo residual utilizado para os experimentos foi coletado em uma lanchonete da cidade de Barreira - CE, onde utilizam esse óleo para fritura de alimentos.

Os procedimentos experimentais foram realizados no Laboratório de Análises Químicas, localizado no Campus Auroras da Universidade da Integração Internacional da Lusofonia Afro-Brasileira (UNILAB) e também no Laboratório em Referências em Biocombustíveis (LARBIO) da Fundação Núcleo de Tecnologias do Ceará (NUTEC), localizado no Campus Pici da Universidade Federal do Ceará (UFC).

4.1 Caracterização e Pré-tratamento da matéria-prima

4.1.1 Filtragem

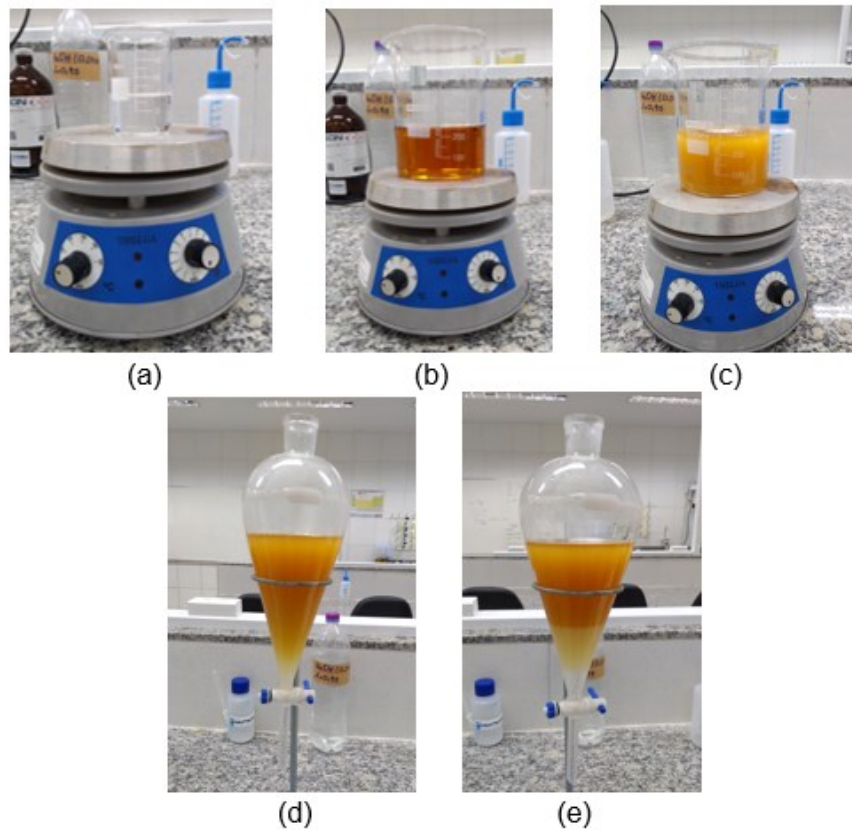
Inicialmente foi feita a filtragem do óleo residual para a retirada das impurezas sólidas presentes com o intuito de melhorar a qualidade da matéria-prima. Como o óleo sofreu processos de fritura a altas temperaturas, possivelmente ele sofreu alguma perda em suas características físico-químicas, portanto é necessária uma etapa de pré-tratamento mais eficaz que apenas a filtragem, como a degomagem.

4.1.2 Degomagem

A obtenção do óleo bruto *in natura*, seja por prensa mecânica ou por solventes orgânicos, não deixa o produto final livre de impurezas como os ácidos graxos e os fosfolípidos, que podem influenciar na qualidade de estabilidade do óleo extraído. Essas impurezas podem ser retiradas ou inativadas através do processo da degomagem. Esse processo hidrata os fosfatídeos hidratáveis tornando-os insolúveis em matérias graxas, permitindo facilmente sua separação e conseqüentemente redução de tais impurezas (MORAIS *et al.*, 2012).

A metodologia utilizada para fazer a degomagem do óleo residual foi desenvolvida por *Morais et al.* (2012) e consistiu na mistura do óleo com água destilada, a uma temperatura de 65 °C. Pesou-se 250g de óleo residual e mediu-se uma quantidade de 5% de água destilada em relação à massa do óleo. Aqueceu-se tanto o óleo como a água até aproximadamente 40°C, utilizando a chapa de aquecimento e em seguida misturou-se a água junto ao óleo. A uma temperatura de 65°C, manteve-se a mistura em agitação magnética por 30 minutos. Deixou-se a mistura em um funil de decantação para a separação de fases.

Figura 14 – Etapas do processo de degomagem: (a) Aquecimento da água destilada; (b) Aquecimento do óleo residual; (c) Mistura à 65 °C; (d) Decantação inicial; (e) Decantação após 30 minutos.



Fonte: Autor (2018)

4.1.3 Índice de Acidez

Os principais constituintes de óleos e gorduras são os ácidos graxos, portanto se na amostra de óleo existe uma grande quantidade de ácidos graxos livres (AGL), isso significa que o produto apresenta um elevado grau de deterioração. Devido a essa liberdade dos AGL, a amostra se torna mais ácida. A análise que define a quantidade de AGL na amostra é o índice de acidez (IA). Elevados teores de índice de acidez indicam que o óleo está sofrendo quebras em suas cadeias principais, liberando esses ácidos graxos. O índice de acidez pode ser definido como o número de mg de hidróxido de potássio necessário para neutralizar um grama da amostra (SANTIN; OLIVEIRA; OLIVEIRA, 2015).

Determinou-se o índice de acidez, utilizando-se a metodologia apresentada pelo IAL – Instituto Adolfo Lutz – (2005). Portanto, pesou-se 2 g da amostra em um erlenmeyer de 125 mL, em seguida adicionados 25 mL da solução éter-álcool (2:1) neutra, e logo após, duas gotas do indicador fenolftaleína. Titulou-se com uma solução aquosa de hidróxido de sódio 0,01 M, de fator de correção 0,95. A titulação ocorreu até a solução apresentar uma coloração rósea por pelo menos 30 segundos. A Equação 1 foi utilizada para a determinação do índice de acidez. A análise foi realizada em triplicata.

$$IA (mg KOH/g) = \frac{v * f * N * 56,1}{P} \quad \text{Eq. (1)}$$

Onde:

- IA = índice de acidez;
- v = volume em mL do NaOH gasto na titulação da amostra;
- N = concentração da solução de NaOH;
- f = fator de correção da solução de NaOH
- 56,1 = massa molar do KOH
- P = massa da amostra utilizada

4.1.4 Viscosidade cinemática à 40 °C

Os índices de viscosidade cinemática tanto do óleo residual, como do biodiesel produzido, foram determinados através de um viscosímetro manual (Figura 15), em uma temperatura de 40 °C com um fator de correção 0,1320 para o óleo residual, e um fator de 0,01598 para o biodiesel, nesta temperatura. Fatores esses que são específicos para cada vidraria utilizada no procedimento. O tempo que a amostra levou para escoar do primeiro até o segundo menisco do viscosímetro foi cronometrado e anotado para a realização do cálculo da viscosidade, através da Equação 2. A análise foi feita em triplicata.

$$v \text{ (mm}^2/\text{s)} = f * t \quad \text{Eq. (2)}$$

Onde:

- f = fator para cada tipo de análise (mm²/s²)
- t = tempo de escoamento (s)

Figura 15 – Viscosímetro manual.



Fonte: Autor (2018)

4.1.5 Massa específica à 20 °C

A massa específica, tanto do óleo residual, como do biodiesel, foi obtida através de um Densímetro Digital da marca ANTON PAAR, modelo DMA 4500 (Figura 16). Com o auxílio de uma seringa foi injetado aproximadamente 1 mL da amostra no equipamento e após alguns minutos o resultado foi apresentado, de forma digital, na tela do equipamento.

Figura 16 – Densímetro Digital.



Fonte: Autor (2018)

4.2 Produção de Biodiesel por catálise química

Após o processo de pré-tratamento da matéria-prima, com a realização da degomagem, foi feita a produção de biodiesel por transesterificação via catálises química e enzimática. Apresenta-se a seguir a metodologia utilizada para obtenção do biodiesel por transesterificação via catálise química.

Primeiramente, foi realizada a preparação da solução catalisadora. O álcool utilizado foi o metanol e o catalisador foi a base hidróxido de potássio (KOH). A quantidade de metanol utilizado na solução é equivalente a 20% da massa do óleo utilizada na reação e a massa do catalisador é calculada através da Equação 3:

$$m_c = m_{\text{óleo}} * \left(\frac{0,6}{100} + \frac{IA}{1000} \right) * \frac{1}{0,85} \quad \text{Eq. (3)}$$

Onde:

- m_c = massa do catalisador;
- $m_{\text{óleo}}$ = massa de óleo utilizada na reação;
- 0,6 = % de KOH em relação a massa do óleo na reação;
- IA = índice de acidez do óleo;
- 0,85 = pureza do KOH.

Pesou-se o KOH em um balão de fundo chato de 125 mL, e mediu-se o metanol necessário com o auxílio de uma pipeta. Em seguida, adicionou-se o metanol no balão contendo o KOH e colocou-se a solução em uma chapa com agitação magnética até a completa dissolução do KOH no metanol de forma que a mistura ficasse homogênea.

Para a realização da reação de transesterificação, inicialmente colocou-se a massa de 97,38g de óleo residual em um balão de fundo chato, conectado a um condensador, sob agitação e aquecimento até atingir a temperatura de 60 °C. Então, adicionou-se ao óleo a solução catalisadora de metóxido de potássio e realizou-se a reação por um tempo de 1 hora, controlando a temperatura em 60 °C. Após uma hora a amostra foi transferida para um funil de separação. Como resultado da reação de transesterificação, pode-se observar a formação de duas fases: a fase superior é correspondente à mistura de ésteres metílicos e a inferior contém restos de catalisador, excesso de metanol e glicerol. As Figuras 17 e 18 demonstram o processo reacional e a etapa de separação de fases, respectivamente.

Figura 17 – Transesterificação via catálise química: (a) Reagentes utilizados; (b) Processo reacional.

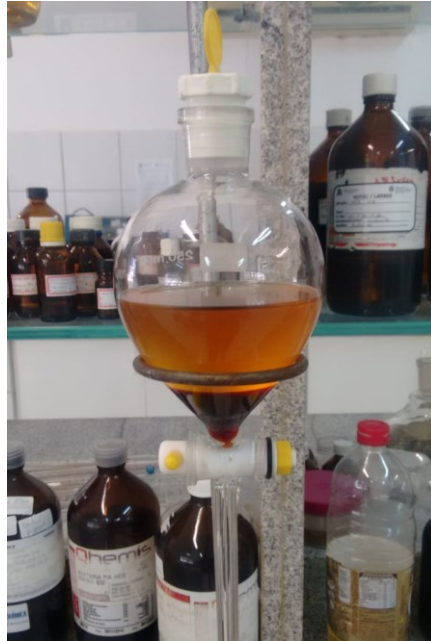


(a)



(b)

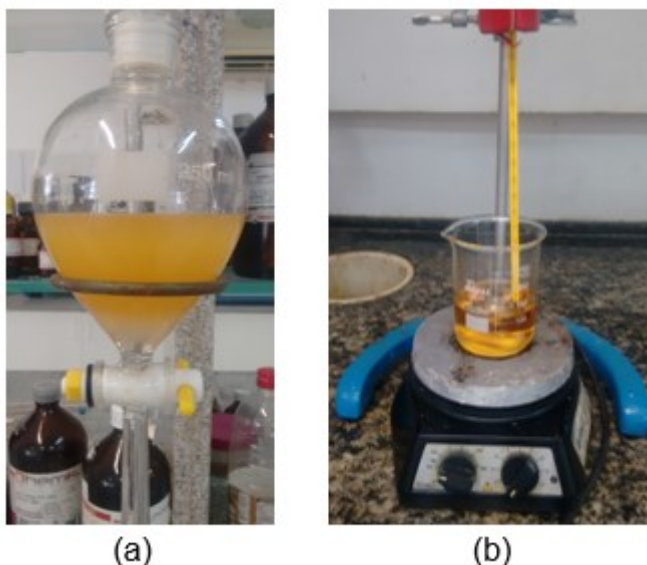
Figura 18 – Separação de fases



Fonte: Autor (2018)

A fase inferior, contendo a solução catalisadora remanescente, excesso de metanol e glicerina, foi retirada e a fase superior (ésteres metílicos) foi submetida a lavagens de água destilada, numa quantidade de 10% em relação à massa do biodiesel após a retirada da glicerina. Foram feitas quatro lavagens no biodiesel, as duas primeiras à temperatura ambiente e, como verificou-se que a água destilada não estava separando adequadamente do biodiesel, as duas últimas lavagens foram feitas à temperatura de 80 °C. Após as lavagens foi realizado a secagem do Biodiesel, em que permaneceu por 30 min na chapa de aquecimento a uma temperatura entre 105 °C e 110 °C. Esse procedimento de secagem a altas temperaturas, faz com que a água residual das lavagens evapore. A Figura 19 demonstra esses processos.

Figura 19 – Purificação do biodiesel: (a) Lavagem com água destilada; (b) Secagem



Fonte: Autor (2018)

4.3 Produção de Biodiesel por catálise enzimática

Após a realização do pré-tratamento da matéria-prima, com os processos de filtragem e degomagem, realizou-se também a produção de ésteres através da catálise enzimática. O álcool utilizado na reação também foi o álcool metílico (metanol), como na reação química, e como catalisador foram utilizadas enzimas de *Candida antarctica* do tipo B (CALB) imobilizadas em nanopartículas magnéticas de ferro e também utilizou-se o catalisador comercial Novozym® 435, com propósito de comparação.

4.3.1 Preparação do catalisador

A metodologia desenvolvida para a imobilização da enzima CALB em nanopartículas magnéticas foi baseada nos estudos de Souza *et al.* (2017). As nanopartículas magnéticas foram obtidas junto ao Departamento de Química da Universidade Federal do Ceará, a lipase de *Candida antarctica* do tipo B (CALB), γ -aminopropiltriétoxissilano (APTS), a solução de glutaraldeído 25% (m/v) e os demais reagentes de grau analítico foram gentilmente cedidos pelo Departamento de Engenharia Química da UFC.

4.3.1.1 *Produção de nanopartículas magnéticas (NPM) de ferro e tratamento com o suporte aminopropiltriétoxissilano (APTS)*

As nanopartículas magnéticas de ferro foram obtidas pela técnica de coprecipitação, a fim de obter uma partícula de 11 nm de tamanho. A modificação com APTS ocorreu com a adição da solução de APTS ao suporte NPM em uma razão líquido/sólido de 2,0 (mL/mg de suporte). A mistura foi aquecida por 10 horas, a uma temperatura de 100 °C, em uma atmosfera de nitrogênio. Em seguida, as NPM foram lavadas com etanol e metanol e separadas por magnetismo. Por fim, o material foi seco por 24 horas, a 30 °C.

4.3.1.2 *Ativação do suporte com glutaraldeído*

Uma quantidade de 0,01g de NPM modificadas com APTS foram suspensas numa solução de glutaraldeído a 25% (m/v) com razão de 2,5 (solução(mL) / suporte(g)). A reação foi conduzida a 45 rpm, a temperatura de 25 °C, por duas horas. Após a ativação, as NPM foram separadas por decantação magnética e lavadas com 0,1 M de bicarbonato de sódio, pH 10, para remover o excesso de agente de ativação.

4.3.1.3 *Imobilização da CALB ao suporte*

A lipase de *Candida antarctica* tipo B (CALB) solúvel foi imobilizada por NPM de ferro tratadas por APTS e ativadas com glutaraldeído 25%, na presença do tampão bicarbonato de sódio 0,1M, pH 10, por 1h nas condições de 25 °C e 45 rpm. A CALB imobilizada foi removida por separação magnética e lavada com a solução tampão de fosfato de sódio 0,25M, pH 7.

4.3.2 *Produção de ésteres*

A transesterificação por catálise enzimática foi realizada com base no estudo de Silva (2017), onde o mesmo utilizou 0,6g de óleo residual para a reação, em condições fixas de 150 rpm por 24 horas, variando as condições razão molar óleo:álcool (etanol), temperatura e massa do catalisador, obtendo a condição ideal de razão molar 1:15 óleo:álcool, temperatura de 27 °C e uma quantidade de 0,06g de catalisador.

Portanto, a reação de transesterificação foi realizada em uma incubadora com capacidade de controle do tempo de reação, temperatura e rotação. Pesou-se a 0,06g tanto das enzimas comerciais Novozym® 435, obtidas da Sigma-Aldrich (St. Louis, USA), como das CALB imobilizadas em eppendorfs de 2 mL e com o auxílio de uma pipeta automática, inseriu-se a massa de óleo de 0,6g e o volume necessário de álcool calculado para a reação. A reação foi feita em triplicata e foi realizada a 27 °C, com rotação de 150 rpm, por 24 horas. Os eppendorfs foram colocados em um béquer cheios de água destilada, para um maior controle da reação, como demonstra a Figura 20.

Figura 20 – Transesterificação via catálise enzimática



Fonte: Autor (2018)

4.4 Análise do teor de ésteres

Para essa análise foi utilizado o cromatógrafo a gás da marca VARIAN, modelo 450 – CG, como mostra a Figura 21, equipado com uma coluna CP-Wax 52 CB (30m x 0,32 mm x 025 µm). A norma europeia EN14103 indica a cromatografia gasosa com padronização interna. Heptadecanoato de metila foi o padrão interno. O método quantifica ésteres graxos metílicos com cadeias de 14 a 24 carbonos, saturados ou insaturados. O equipamento gerou um cromatograma, onde todas as áreas de pico foram utilizadas para o cálculo do FAME (“Fatty Acid Methyl Esters”) que apresentou a conversão em ésteres metílicos de ácidos graxos.

Figura 21 – Cromatógrafo CG FID (VARIAN 450 GC)



Fonte: Autor (2018)

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização e pré-tratamento da matéria-prima

5.1.1 Degomagem e Índice de Acidez

A amostra de óleo residual passou pelo processo de degomagem, sendo seu principal objetivo a remoção de ácidos graxos livres (AGL) presentes na amostra, consequentemente a redução do teor de acidez da matéria-prima. Com o propósito de comprovar a veracidade dessa informação e a qualidade desse método, foram feitas análises do índice de acidez do óleo residual, através da Equação 1. A Figura 22 demonstra o antes e depois do óleo após o processo de degomagem e as Tabelas 6 e 7 apresentam os resultados dos testes do índice de acidez pré degomagem e pós degomagem, respectivamente.

Figura 22 – Antes (esquerda) x Depois (direita) do processo de degomagem.



Fonte: Autor (2018)

Tabela 6 – Índice de acidez (IA) do óleo residual antes da degomagem.

P (g)	V (mL)	IA (mg KOH/g)
2,0147	2,8	0,7408
2,0338	2,5	0,6552
2,0305	2,4	0,6300
Médio =		0,6753

Fonte: Autor (2018)

Tabela 7 – Índice de acidez (IA) do óleo residual depois da degomagem.

P (g)	V (mL)	IA (mg KOH/g)
2,1328	2,4	0,5998
2,0368	2,4	0,6281
2,0837	2,3	0,5884

Médio = 0,6054

Fonte: Autor (2018)

Como pode ser visto na Figura 22, após a realização do processo de degomagem, o óleo residual perde a coloração mais escura, que é característica de óleos que atravessam diversos processos de fritura, porém adquire uma coloração amarelada turva, o que pode indicar que não houve uma correta separação da água destilada do óleo residual após o processo de degomagem. A presença de água no óleo pode acarretar na hidrólise da reação, prejudicando a reação de transesterificação.

Os resultados expostos nas Tabelas 6 e 7, mostram que o índice de acidez do óleo residual diminuiu de 0,6753 para 0,6054 mg de KOH por gramas da amostra de óleo, uma redução de apenas 10,35%, constatando que o processo de degomagem realizado não teve a eficiência esperada. Vieira *et al.* (2009) e Moraes *et al.* (2012), também verificaram a redução do teor de acidez com a utilização do processo de degomagem em óleos de girassol, babaçu e copaíba, melhorando, assim, a qualidade da matéria-prima utilizada em seus experimentos.

Segundo a resolução da nº482 da ANVISA (1999), o óleo de soja degomado deve apresentar no máximo 1,0 gramas de ácido oleico por 100 gramas de amostra, como resultado do índice de acidez. Como o resultado apresentado está expresso em mg de KOH por gramas da amostra, temos que converter esse resultado para a unidade apresentada pela ANVISA. E de acordo com o Instituto Adolf Lutz (2005), para expressar o resultado do índice de acidez em g de ácido oleico, divide-se o resultado por 1,99. Fazendo essa conversão, obtemos um índice de acidez de 0,3394 g ácido oleico/100g da amostra para o óleo residual degomado, o que se encontra dentro dos parâmetros de qualidade da matéria-prima estabelecidos pela ANVISA, o que comprova a eficiência do processo de degomagem executado.

5.1.2 Viscosidade cinemática à 40 °C e Massa específica à 20 °C

A amostra de óleo residual também foi caracterizada quanto à sua viscosidade cinemática e quanto à sua massa específica, os testes foram feitos em triplicata, para a viscosidade cinemática, e em duplicata, no teste de massa específica. Os resultados desses testes estão expostos nas Tabelas 8 e 9.

Tabela 8 – Viscosidade cinemática à 40 °C do óleo residual.

t (s)	v (mm²/s)
361,35	47,70
361,03	47,66
361,37	47,70
Média =	47,69

Fonte: Autor (2018)

Tabela 9 – Massa específica a 20 °C do óleo residual .

Amostra	Massa específica à 20 °C (kg/m³)
1	922,46
2	923,19
Média =	922,83

Fonte: Autor (2018)

Quanto à viscosidade cinemática à 40 °C, óleos residuais apresentam valores maiores que os valores apresentados pelo óleo de soja puro. De acordo com Silva (2011), a viscosidade cinemática do óleo de soja é de 34 mm²/s, já o resultado obtido nesse trabalho foi a viscosidade de 47,69 mm²/s. Esse acréscimo no valor da viscosidade é um dos fatores citados por Dib (2010) quanto às consequências dos processos de fritura em óleo de soja. Silva (2011) obteve uma viscosidade à 40 °C de 43 mm²/s em seu óleo residual, um valor próximo ao obtido nesse trabalho. Um possível motivo para essa viscosidade maior é o tempo de armazenamento do óleo residual em relação à data de análise, quanto mais tempo essa matéria-prima fica armazenada, mais susceptível a alterações de suas características físico-químicas ela fica.

Segundo Miyashiro *et al.* (2013), a viscosidade em óleos funciona como parâmetro na determinação no tempo da reação de transesterificação, ou seja, uma elevada viscosidade pode necessitar de um maior tempo para que a reação atinja a conversão adequada, estabelecendo, assim, uma relação entre a viscosidade e a conversão do óleo em biodiesel.

Quanto ao teste de massa específica a 20 °C, o óleo residual apresentou o valor médio de 922,83 kg/m³. Esse resultado se mostrou de acordo tanto com os parâmetros previstos pela ANVISA (1999) na Tabela 1, para o óleo de soja, como também com os trabalhos de Coutinho *et al.* (2015), Barbosa (2017) e Silva (2011), que obtiveram valores de 922,89, 922,4 e 923,4 kg/m³, respectivamente, resultados esses muito aproximados com obtido nesse trabalho para a densidade de seus óleos residuais.

5.2 Produção de Biodiesel por catálise química

Utilizou-se 97,38g de óleo residual e a partir dessa quantidade calculou-se as quantidades necessárias de hidróxido de potássio (KOH) e metanol a serem utilizadas na reação. A massa de metanol é igual a 20% em relação à massa do óleo e a quantidade de KOH é calculada através da Equação 3.

Quantidade de etanol:

$$\begin{aligned} m_{met.} &= 0,2 * m_{\acute{o}leo} \\ m_{met.} &= 0,2 * 97,38 \text{ gramas} \\ m_{met.} &= 19,476g \text{ gramas} \end{aligned}$$

Utilizando o resultado do índice de acidez de 0,6 mg KOH/g obtido do óleo residual degomado e a massa de 97,38 gramas de óleo residual calcula-se a massa do catalisador:

$$\begin{aligned} m_c &= m_{\acute{o}leo} * \left(\frac{0,6}{100} + \frac{IA}{1000} \right) * \frac{1}{0,85} \\ m_c &= 97,38 \text{ gramas} * \left(\frac{0,6}{100} + \frac{0,6}{1000} \right) * \frac{1}{0,85} \\ m_c &= 0,756 \text{ gramas de KOH} \end{aligned}$$

De posse desses valores, a reação de transesterificação por catálise química foi realizada com as condições reacionais citadas anteriormente. Após a amostra de biodiesel passar pelos processos de purificação com lavagens e secagem, com o intuito de retirar o excesso de catalisador e álcool presentes, a massa final de

biodiesel produzido foi de 83,49 gramas, o que equivale a um rendimento em massa de 85,74%.

Christoff (2006), Coutinho *et al.* (2015) e Souza (2006) também calcularam o rendimento mássico de suas reações de transesterificação alcalina, utilizando óleo residual como matéria-prima e KOH como catalisador, e obtiveram resultados de 85%, 93% e 85,8% de rendimento em massa, respectivamente. O resultado obtido se apresentou muito próximo do obtido por esses autores, o que demonstra que com essa matéria-prima, a reação pode ter melhores rendimentos mássicos, caso as condições da reação sejam otimizadas.

5.2.1 Testes de Viscosidade cinemática à 40 °C e Massa específica à 20 °C

As Tabelas 10 e 11 apresentam os resultados obtidos para a viscosidade à 40 °C e massa específica à 20°C, respectivamente, contendo os parâmetros limites estabelecidos pela norma vigente para o biodiesel no Brasil, regulamentada pela ANP com sua resolução nº 45 de 2014.

Tabela 10 – Viscosidade à 40 °C do biodiesel por catálise química.

t (s)	v (mm²/s)	Resolução ANP/45 (2014)
352,98	5,641	3,0 a 6,0 mm ² /s
353,05	5,642	
353,29	5,646	
Média =	5,643	

Fonte: Autor (2018)

Tabela 11 – Massa específica a 20 °C do biodiesel por catálise química.

Amostra	Massa específica à 20 °C (kg/m³)	Resolução ANP/45 (2014)
1	890,12	850 a 900 kg/m ³
2	890,14	
3	890,13	
Média =	890,13	

Fonte: Autor (2018)

Analisando os resultados demonstrados nas tabelas acima, vemos que a mistura de ésteres produzida se encontra dentro da faixa estabelecida pela ANP, para

esses parâmetros. Vale ressaltar ainda que esses valores obtidos se comparam com resultados obtidos, nesses dois parâmetros, nos trabalhos de Barbosa (2017), Christoff (2006), Coutinho *et al.* (2015), Cunha (2016), Dib (2010) e Silva (2011), que também trabalharam com óleo residual como matéria-prima.

5.3 Produção de Biodiesel por catálise enzimática

Para realizar a reação por catálise enzimática, primeiramente, foi necessário calcular a quantidade de álcool que seria utilizada na mesma, a partir de 0,6g de óleo residual. Utilizando a razão molar 1:15 ideal obtida por Silva (2017), pôde-se calcular a quantidade de etanol utilizada na reação através das massas molares do óleo de soja e do etanol com os seguintes cálculos de regra de três simples:

Molaridade para 0,6g de óleo:

$$\begin{aligned} 1 \text{ mol de óleo} &= 874,8 \text{ g} \\ x \text{ mol de óleo} &= 0,6 \text{ g} \\ x &= 0,68 * 10^{-3} \text{ mol de óleo} \end{aligned}$$

Molaridade necessária de etanol:

$$x = 0,68 * 10^{-3} * 15 = 0,01 \text{ mol}$$

Massa necessária de álcool:

$$\begin{aligned} 0,01 \text{ mol de etanol} &= x \text{ gramas} \\ 1 \text{ mol de etanol} &= 46,07 \text{ gramas} \\ x &= 0,47 \text{ gramas de etanol} \end{aligned}$$

Volume de óleo necessário:

$$v = \frac{m}{d} = \frac{0,6 \text{ g}}{0,891 \text{ g/mL}} = 0,67 \text{ mL de óleo}$$

Volume de etanol necessário:

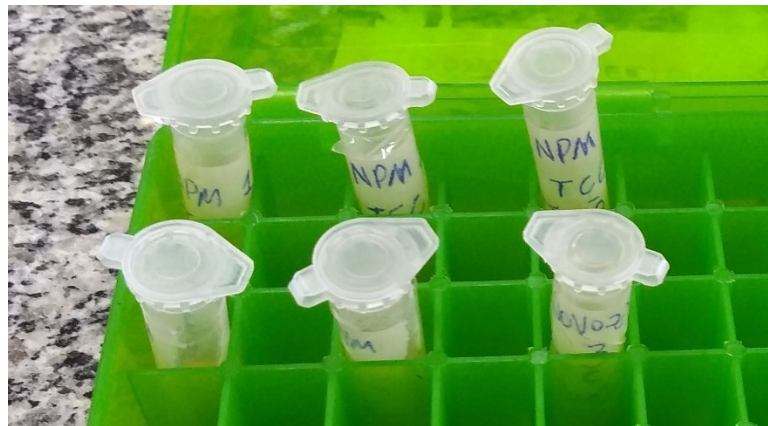
$$v = \frac{m}{d} = \frac{0,47 \text{ g}}{0,789 \text{ g/mL}} = 0,6 \text{ mL de etanol}$$

Portanto, a reação foi realizada utilizando um volume de 0,6 mL de etanol, para uma quantidade de 0,67 mL de óleo residual, com uma quantidade de 0,06g das enzimas catalisadoras. As condições reacionais foram as estabelecidas anteriormente por Silva (2017). Após o término das 24 horas de reação, a incubadora desligou-se automaticamente e as amostras foram retiradas do béquer.

As amostras que continham as enzimas de CALB imobilizadas com nanopartículas magnéticas foram transferidas para outros eppendorfs, tomando o cuidado de separá-las, magneticamente, do catalisador. De acordo com os autores Garcia (2010), Henriques (2016) e Lima (2016), a principal vantagem de utilizar as nanopartículas magnéticas para imobilização de enzimas é essa facilidade de separação do meio reacional, apenas aplicando um campo magnético. Outra vantagem é a possibilidade de reutilização desse catalisador.

As amostras de biodiesel foram armazenadas na geladeira (Figura 23), pois, como a reação acontecia a uma temperatura de 27 °C, se as mesmas fossem armazenadas à temperatura ambiente ainda seria possível a continuidade da reação, prejudicando a futura análise do rendimento reacional. Portanto, um ambiente frio como o interior de uma geladeira, pode reduzir essa continuidade na reação.

Figura 23 – Amostras de biodiesel separadas para armazenamento.



Fonte: Autor (2018)

5.4 Comparação dos rendimentos das reações

A Tabela 12 apresenta os valores das conversões de ésteres obtidas nas amostras de biodiesel da catálise química e também da catálise enzimática, tanto utilizando a Novozym® 435 como catalisador, como utilizando a CALB imobilizada com nanopartículas magnéticas como catalisador. Os cromatogramas gerados pelo equipamento foram utilizados para o cálculo da conversão e são apresentados em Apêndices.

Tabela 12 – Rendimentos das reações de transesterificação.

Catalisador	Rendimento
Químico – KOH	85,04%
Enzimático – Novozym® 435	25,51%
Enzimaático – CALB-NPM	26,76%

Fonte: Autor (2018)

Como era esperado, a reação de transesterificação por catálise química apresentou maior valor de rendimento na conversão de ésteres do que a catálise enzimática. Essa diferença no rendimento da reação pode ser explicada devido à reação química já ser uma tecnologia estabelecida, com condições reacionais mais definidas, enquanto a catálise enzimática ainda se encontra em fases de aprimoramento de estudos. Segundo Knothe, Gerpen e Krahl (2006), a qualidade do biodiesel está diretamente ligada à qualidade da matéria-prima. Como o óleo residual é um material de partida mais complexo, diferente de óleos vegetais puros, ele contém grande quantidade de AGLs e impurezas, tornando a reação mais dificultada.

Segundo Souza (2013), quando a catálise enzimática é realizada com matérias-primas padrões, como o oleato de etila ou ácido oleico, o rendimento da reação chega a valores em torno de 90%. Isso se comprova através dos trabalhos de vários autores, que obtiveram melhores resultados utilizando a catálise enzimática em óleos vegetais puros, com a CALB como catalisador. Cruz Júnior (2007) obteve 90% de rendimento para biodiesel de óleo e mamona. Rosset e Porto (2015) obtiveram

84,1% de rendimento na reação com óleo de soja. Já Silva (2013) utilizou óleo de babaçu e obteve 95,9% de rendimento na conversão de ésteres.

É importante ressaltar que o catalisador CALB-NPM demonstrou um resultado 4,9% melhor do que o catalisador Novozym® 435, o que ressalta a eficiência no processo de imobilização da CALB com nanopartículas magnéticas tratadas com APTS, seguido da ativação do suporte com glutaraldeído. Vale frisar também que as enzimas utilizadas são provenientes de reuso de outros trabalhos e que as amostras ficaram por muito tempo armazenadas até que fosse feita a análise de rendimento, o que pode ter ocasionado uma redução no rendimento real da reação.

Silva (2017) produziu, com as mesmas condições reacionais, biodiesel via catálise enzimática e obteve um rendimento de 37,14% na conversão de ésteres. Apesar das enzimas utilizadas serem de reuso, esse fato não influenciou no rendimento da reação. Os baixos rendimentos dos resultados da catálise enzimática desse trabalho foram ocasionados pela presença de água no óleo residual pós degomagem, favorecendo a reação de hidrólise em detrimento da reação de transesterificação.

Quanto ao rendimento da transesterificação por catálise química, alcalina com KOH de catalisador, Barbosa (2017) obteve rendimentos entre 70 e 80% em seus experimentos e frisou que as impurezas presentes no óleo residual interferiram no rendimento da reação, ressaltando que seria possível obter melhores resultados caso a matéria-prima passasse por processos de purificação antes da reação. Afirmção comprovada pelo presente trabalho, visto que obtivemos um rendimento de 85,04% de conversão de ésteres realizando os processos de filtragem e degomagem previamente no óleo residual que seria utilizado nas reações. Cunha (2016) também realizou a degomagem em seu óleo de fritura e obteve um rendimento de 89% na sua reação, o que comprova a eficiência desse método de purificação quanto a melhora na qualidade da matéria-prima para a produção de biodiesel.

Em relação a qualidade desse produto para uma futura comercialização, as amostras produzidas não se enquadram no que exigido pela norma vigente. A resolução nº 45 da ANP exige uma conversão mínima em ésteres de 96,5% para que o biodiesel possa ser apto à comercialização. Portanto, outras metodologias de transesterificação e um planejamento experimental poderiam ser realizados para otimizar as condições da reação e, assim, obter maiores rendimentos na conversão de ésteres.

6 CONCLUSÕES

Dentro do cenário de preocupação com o meio ambiente e da crescente procura por energias renováveis e limpas, a produção do biodiesel utilizando óleo residual de fritura como matéria-prima pode ser considerada como uma alternativa muito eficaz, visto que esse material seria, muitas vezes, descartado indevidamente no meio ambiente. Reaproveitar esse resíduo diminui esses impactos ambientais e ainda promove economia na aquisição de matéria-prima para produção de combustível. Portanto, o presente trabalho agrega valor ao óleo residual, utilizando-o para produzir biodiesel, ao passo que busca comparar as técnicas de produção por transesterificação via catálises química e enzimática.

Apesar de não haver a correta separação da água destilada do óleo residual após o processo de degomagem, esse processo não comprometeu o resultado do índice de acidez, que apresentou uma redução de 10,35%. Mas influenciou na reação de transesterificação via catálise enzimática, favorecendo a reação de hidrólise do óleo. A caracterização do óleo residual com o teste de viscosidade à 40 °C mostrou que o óleo residual é um material mais viscoso que o óleo de soja, devido aos processos de fritura que é submetido, influenciando diretamente no rendimento da reação.

Através da cromatografia gasosa (CG) verificou-se que a conversão de ésteres na catálise química foi de 85,04%, enquanto na catálise enzimática foi de 25,51% utilizando a Novozym® 435 como catalisador e de 26,76% sendo a CALB-NPM o catalisador, comprovando a maior eficiência na transesterificação química. Apesar dos baixos rendimentos, a facilidade de separação entre o catalisador e o produto final, a possibilidade de reaproveitamento do catalisador e ainda a realização da reação em condições mais brandas, torna a catálise enzimática atrativa no âmbito do desenvolvimento de pesquisas que a tornem mais eficiente.

A caracterização do biodiesel produzido por transesterificação química, com os testes de viscosidade à 40 °C e massa específica à 20 °C, apresentou resultados que se enquadram às exigências da ANP para esses parâmetros, porém o rendimento da conversão de ésteres não atingiu o mínimo de 96,5% exigido pela agência. Um planejamento experimental que otimize as condições reacionais melhora a conversão do óleo residual em biodiesel.

REFERÊNCIAS

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (Brasil). Resolução - RDC nº 482, de 23 de Setembro de 1999. **Regulamento Técnico para Fixação de Identidade e Qualidade de óleos e gorduras vegetais**. Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Brasília, DF, 11 mar.1999.

ANDRADE, Grazielle Santos Silva. **Produção de Biodiesel a partir de Óleos Vegetais usando Células Integras Imobilizadas de Fungos Filamentosos com Elevada Atividade Lipolítica (Glicerol Éster Hidrolase - E.C.3.1.1.3)**. 2012. 158 f. Tese (Doutorado) - Curso de Doutorado em Biotecnologia Industrial, USP, Lorena, 2012.

ANP. **Boletim Mensal do Biodiesel**, fevereiro de 2017. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/images/publicacoes/boletins-anp/Boletim_Mensal_do_Biodiesel/2017/Boletim_Biodiesel_FEVEREIRO_2017.pdf>. Acesso em: 19 de agosto de 2018.

ANP. **Boletim Mensal do Biodiesel**, setembro de 2016. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/images/publicacoes/boletins-anp/Boletim_Mensal_do_Biodiesel/2016/Boletim_Biodiesel_SETEMBRO_2016.pdf>. Acesso em: 19 de agosto de 2018.

ANP. **Resolução normativa N° 45 de 25/08/2014**, Especificação do Biodiesel – Regulamento Técnico ANP N° 3 de 2014 – alterada pela Resolução ANP N° 51 de 25/11/2015. Disponível em< <https://www.legisweb.com.br/legislacao/?id=274064>> Acesso em: 19 de agosto de 2018.

BARBOSA, Felipe Araújo. **AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE OXIDATIVA DO BIODIESEL OBTIDO A PARTIR DE ÓLEO RESIDUAL**. 2017. 54 f. TCC (Graduação) - Curso de Engenharia de Energias, Unilab, Acarape, 2017.

BARBOSA G. N.; PASQUALETTO A. **Aproveitamento do óleo residual na produção de biodiesel**, acadêmica do curso de Engenharia Ambiental da Universidade Católica de Goiás; orientador professor doutor em fitotecnia, coordenador do curso de Engenharia Ambiental da Universidade Católica de Goiás, 2008.

BiodieselBR. **Biodiesel**. Disponível em:<<http://www.biodieselbr.com/biodiesel>>. Acesso em: 09 out. 2014.

BORSATO, Dionisio et al. Otimização das condições de obtenção de biodiesel de óleo de soja utilizando o delineamento experimental de mistura. **Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas**, Londrina, v. 31, n. 1, p. 3-13, 2010.

BORZANI, Walter et al (Coord.). **Biotecnologia Industrial: Volume I: Fundamentos**. 2. ed. São Paulo: Blucher, 2001.

BRASIL. **Lei n. 11.097, de 13 de janeiro de 2005**. Dispõe sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira; altera as Leis nºs 9.478, de 6 de agosto de 1997, 9.847, de 26 de outubro de 1999 e 10.636, de 30 de dezembro de 2002; e dá outras providências.

Cadernos NAE / Núcleo de Assuntos Estratégicos da Presidência da República. - nº. 2 (jan. 2005). - Brasília: **Núcleo de Assuntos Estratégicos da Presidência da República**, Secretaria de Comunicação de Governo e Gestão Estratégica, 2005.

CARVALHO, Hugo Machado; RIBEIRO, Aldinei Barreto. Biodiesel: Vantagens e desvantagens numa comparação com o diesel convencional. **Revista de Divulgação do Projeto Universidade Petrobras e If Fluminense**, Rio de Janeiro, v. 2, n. 1, p.49-53, ago. 2012.

CASTRO, Heizir F. de et al. MODIFICAÇÃO DE ÓLEOS E GORDURAS POR BIOTRANSFORMAÇÃO. **Química Nova**, v. 27, n. 1, p.146-156, 3 jun. 2003.

CHRISTOFF, Paulo. **Produção de biodiesel a partir do óleo residual de fritura comercial**: Estudo de caso: Guaratuba, litoral paranaense. 2006. 83 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Mestrado em Desenvolvimento de Tecnologias, Instituto de Engenharia do Paraná – Iep, Curitiba, 2006.

CORTEZ, Daniela Vieira; CASTRO, Heizir F. de; ANDRADE, Grazielle Santos Silva. Potencial catalítico de lipases ligadas ao micélio de fungos filamentosos em processos de biotransformação. **Química Nova**, [s.l.], p.85-96, 30 ago. 2016. Sociedade Brasileira de Química (SBQ). <http://dx.doi.org/10.21577/0100-4042.20160163>.

COSTA, Ronaldo Silvestre da; SANTOS, Carlos Alexandre dos; DULLIUS, Jeane Estela de Lima. Produção de Biodiesel em Usina Piloto a partir de Óleo de Fritura Usado. In: **Anais da V MOSTRA DE PESQUISA DA PÓS-GRADUAÇÃO**. Porto Alegre: PUCRS, 2010. p. 590 - 592.

COUTINHO, V. V. et al. AVALIAÇÃO E APROVEITAMENTO DO RESÍDUO DE ÓLEO VEGETAL COLETADO NO RU/UFTM PARA A PRODUÇÃO DE BIODIESEL. In: **Anais do XI CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA EM INICIAÇÃO CIENTÍFICA**, 2015, Campinas: Unicampi, 2015.

CRUZ JÚNIOR, Américo. **Imobilização de Lipase de *Candida antarctica* B em Quitosana para Obtenção de Biodiesel por Transesterificação do Óleo de Mamona**. 2007. 122 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Pósgraduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.

CUNHA, Alysso Christian Dias. **AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE OXIDATIVA DO BIODIESEL OBTIDO A PARTIR DE ÓLEO RESIDUAL ESTUDO DA PRODUÇÃO DE BIODIESEL A PARTIR DE ÓLEO RESIDUAL DO RESTAURANTE UNIVERSITÁRIO DA UNILAB**. 2016. 65 f. TCC (Graduação) - Curso de Engenharia de Energias, Unilab, Acarape, 2016.

DELATORRE, Andréia Boechat et al. PRODUÇÃO DE BIODIESEL: CONSIDERAÇÕES SOBRE AS DIFERENTES MATÉRIAS-PRIMAS E ROTAS TECNOLÓGICAS DE PROCESSOS. **Revista Científica Perspectivas Online: Ciências biológicas e da saúde**, v. 1, n. 1, p.21-47, jun. 2011.

DIB, Fernando Henrique. **Produção de biodiesel a partir de óleo residual reciclado e realização de testes comparativos com outros tipos de biodiesel e proporções de mistura em um moto-gerador**. 2010. 114 f. Dissertação (Mestrado)

- Curso de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Ilha Solteira, 2010.

ENZIMAS: Funções e Classificação. **Estudo Prático**. Disponível em:<
<https://www.estudopratico.com.br/enzimas-funcoes-e-classificacao/>>. Acesso em:
10/08/2018.

FEDERAÇÃO DAS EMPRESAS DE TRANSPORTES DE PASSAGEIROS DO ESTADO DO RIO DE JANEIRO. **Biodiesel B20**: O Rio de Janeiro anda na frente. Rio de Janeiro: Fetranspor, 2011. 104 p.

FERNANDES, Roberto Klecius Mendonça et al. BIODIESEL A PARTIR DE ÓLEO RESIDUAL DE FRITURA: ALTERNATIVA ENERGÉTICA E DESENVOLVIMENTO SÓCIO-AMBIENTAL. In: **Anais do XXVIII ENCONTRO NACIONAL DE ENGENHARIA DE PRODUÇÃO**. Rio de Janeiro: ABEPRO, 2010.

GARCIA, Maurícia Beddin Fritzen. **IMOBILIZAÇÃO DE ENZIMAS EM MATERIAIS NANOESTRUTURADOS: ATIVIDADE, ESTABILIDADE E APLICAÇÃO DA PEROXIDASE IMOBILIZADA EM BICAMADAS LIPÍDICAS E NANOPARTÍCULAS POLIMÉRICAS**. 2010. 122 f. Tese (Doutorado) - Curso de Doutorado em Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2010.

GUABIROBA, Ricardo Cesar Silva; D'AGOSTO, Márcio Almeida; FRANCA, Luíza Santana. (2014) Análise de viabilidade econômica da participação de cooperativas populares na cadeia de fornecimento de óleo residual de fritura a fábricas de biodiesel. **Journal of Transport Literature**, vol. 8, n. 4, pp. 164-186.

HENRIQUES, Rosana Oliveira. **Desenvolvimento de Metodologias para a Imobilização e Coimobilização de Enzimas em Nanopartículas Magnéticas**. 2016. 175 f. Tese (Doutorado) - Curso de Doutorado em Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2016.

HERNÁNDEZ-MARTÍN, E.; OTERO, C. Different enzyme requirements for the synthesis of biodiesel: Novozym® 435 and Lipozyme® TL IM. *Bioresource Technology*, **Essex**, v. 99, p. 277-286, 2008.

HOLANDA, A. **Biodiesel e Inclusão Social**. Brasília: Câmara dos Deputados, Coordenação de Publicações, Série cadernos de altos estudos. 200 p., n. 1, 2004.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ (IAL). **Métodos físico-químicos para análise de alimentos**. IV. ed. São Paulo: IMESP, 2005.

KNOTHE, Gerhard; GERPEN, Jon Van; KRAHL, Jürgen. **Manual de Biodiesel**. Tradução de Luiz Pereira Ramos. São Paulo: Editora Edgard Blucher, 2006.

LIMA, Janaina de Souza. **IMOBILIZAÇÃO DE CELULASE EM NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS ENCAPSULADAS EM POLI(METACRILATO DE METILA)**. 2016. 85 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Mestrado em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2016.

LÔBO, Ivon Pinheiro; FERREIRA, Sérgio Luis Costa; CRUZ, Rosenira Serpa da. BIODIESEL: PARÂMETROS DE QUALIDADE E MÉTODOS ANALÍTICOS. **Química Nova**, v. 32, n. 6, p.1596-1608, 14 jul. 2009.

MARQUES, Roger Vasques et al. Staphylococcus xylosus fermentation of pork fatty waste: raw material for biodiesel production. **Brazilian Journal Of Microbiology**,

[s.l.], v. 47, n. 3, p.675-679, jul. 2016. Elsevier BV.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.bjm.2016.04.018>.

MARZOCCO, Anita; TORRES, Bayardo Baptista. **Bioquímica Básica**. 2. ed. Rio de Janeiro: Editora Guanabara Koogan S.a., 1999.

MENDES, Adriano Aguiar. **Seleção de Suportes e Protocolos de Imobilização de Lipases para a Síntese Enzimática de Biodiesel**. 2009. 194 f. Tese (Doutorado) - Curso de Doutorado em Engenharia Química, UFSCar, São Carlos, 2009.

MESSIAS, Josana Maria et al. Lipases microbianas: Produção, propriedades e aplicações biotecnológicas. **Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas**, Londrina, v. 32, n. 2, p.213-234, 30 set. 2011. Universidade Estadual de Londrina.
<http://dx.doi.org/10.5433/1679-0375.2011v32n2p213>.

MITTELBACH, Martin; TRITTHART, Peter. Diesel fuel derived from vegetable oils, III. Emission tests using methyl esters of used frying oil. **Journal Of The American Oil Chemists' Society**, [s.l.], v. 65, n. 7, p.1185-1187, jul. 1988. Wiley.
<http://dx.doi.org/10.1007/bf02660579>.

MIYASHIRO, Carolina Sayury et al. PRODUÇÃO DE BODIESEL A PARTIR DA TRANSETERIFICAÇÃO DE ÓLEOS RESIDUAIS. **Revista Brasileira de Energias Renováveis**, v. 1, p.63-76, 2013.

MORAIS, Marcelo Mariano et al. Comparação entre métodos de purificação de óleos vegetais por degomagem visando à produção de biodiesel. **Anais do VII CONNEPI**. Palmas, 2012.

NYE, M. J. et al. Conversion of used frying oil to diesel fuel by transesterification: Preliminary tests. **Journal Of The American Oil Chemists' Society**, [s.l.], v. 60, n. 8, p.1598-1601, ago. 1983. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1007/bf02666593>.

PARENTE, Expedito José de Sá. **BIODIESEL: Uma Aventura Tecnológica num País Engraçado**. Fortaleza: Unigráfica, 2003.

PARENTE, Expedito José de Sá. **Biodiesel no plural: oportunidades e ameaças para um programa nacional**. Organizado pela Coordenação de Publicações, Série Cadernos de Altos estudos Biodiesel e Inclusão Social, Brasília, Câmara dos Deputados, 2004, p. 153-167.

PARENTE JR, Expedito José de Sá; CASTELO BRANCO, Paulo de Tarso. **Análise Comparativa entre etanol e metanol visando sua utilização como coadjuvante químico na produção do biodiesel**. Organizado pela Coordenação de Publicações, Série Cadernos de Altos estudos Biodiesel e Inclusão Social, Brasília, Câmara dos Deputados, 2004, p. 85-90.

PAULA, Perseu Lúcio Alexander Helene de. **Reações orgânicas: Esterificação**. Disponível em: <<https://vestibular.uol.com.br/ultnot/resumos/ult2767u38.jhtm>>. Acesso em: 23 nov. 2014.

RAMOS, Luiz Pereira et al. Biodiesel: Matérias-Primas, Tecnologias de Produção e Propriedades Combustíveis. **Revista Virtual de Química**, v. 9, n. 1, p.317-369, 2017.

RAMOS, Luiz Pereira et al. Tecnologias de Produção de Biodiesel. **Revista Virtual de Química**, v. 3, n. 5, p.385-405, 22 out. 2011.

ROCHA, Caroline Oliveira da. **Nanopartículas magnéticas como suporte para imobilização de lipases**. 2016. 57 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Mestrado em Química, Universidade Estadual Júlio de Mesquita Filho, Araraquara, 2016.

RODRIGUES, Rafael Costa. **Síntese de Biodiesel através da Transesterificação Enzimática de óleos vegetais catalisada por Lipase Imobilizada por Ligação Covalente Multipontual**. 2009. 183 f. Tese (Doutorado) - Curso de Doutorado em Engenharia Química, Departamento de Engenharia Química, Ufrs, Porto Alegre, 2009.

ROSSET, Isac G.; PORTO, Andre L. M.. Catálise Enzimática: Transesterificação do Óleo de Soja e Esterificação do Ácido Oleico via Lipases. **Revista Brasileira de Energias Renováveis**, v. 4, p.64-78, 2015.

ROYON, D. et al. Enzymatic production of biodiesel from cotton seed oil using t-butanol as a solvent. *Bioresource Technology*, **Essex**, v. 98, p. 648-653, 2007.

SANTIN, C.M.T; OLIVEIRA, D. de; OLIVEIRA, J.V. ANÁLISE COMPARATIVA ENTRE O ÓLEO DE SOJA E O ÓLEO DE MACAÚBA NA PRODUÇÃO DE ÉSTERES ETÍLICOS EM MODO CONTÍNUO. In: **Anais do XX CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA - COBEQ 2014 [= Blucher Chemical Engineering Proceedings, v.1, n.2]**. São Paulo: Blucher, 2015. ISSN 2359-1757

SANTOS, Jose C. S. dos et al. Characterization of supports activated with divinyl sulfone as a tool to immobilize and stabilize enzymes via multipoint covalent attachment. Application to chymotrypsin. **Rsc Advances**, [s.l.], v. 5, n. 27, p.20639-20649, 2015. Royal Society of Chemistry (RSC).
<http://dx.doi.org/10.1039/c4ra16926c>.

SANTOS, José C.S. dos et al. Immobilization of CALB on activated chitosan: Application to enzymatic synthesis in supercritical and near-critical carbon dioxide. **Biotechnology Reports**, [s.l.], v. 14, p.16-26, mar. 2017. Elsevier BV.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.btre.2017.02.003>.

SILVA, Bruno Alves Sousa da. **ÓLEO DE FRITURA: OBTENÇÃO DE BIODIESEL POR BIOCATÁLISE (NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS/ENZIMAS)**. 2017. 36 f. TCC (Graduação) - Curso de Engenharia de Energias, Unilab, Acarape, 2017.

SILVA, Luís Carlos Matos da. **Processo de Produção de Biodiesel e Análise de Parâmetros de Qualidade**. 2014. 102 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Mestrado em Energias Renováveis e Eficiência Energética, Instituto Politécnico de Bragança, Bragança, Portugal, 2014.

SILVA, Tatiana Aparecida Rosa da. **Biodiesel de Óleo Residual: Produção através da transesterificação por metanólise e etanólise básica, caracterização físico-química e otimização das condições reacionais**. 2011. 152 f. Tese (Doutorado) - Curso de Doutorado em Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2011.

SILVA, Saul do Corgo e. **Breve Enciclopedia do Biodiesel**. Grupo Editorial Vida Económica, 2009.

SILVA, William Costa e. **Produção enzimática de biodiesel a partir de óleos láuricos em reatores de leito fixo duplo estágio incorporando coluna extratora**

do glicerol formado como subproduto. 2013. 133 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Mestrado em Engenharia Química, USP, Lorena, 2013.

SILVEIRA, Camila et al. PRODUÇÃO VIA ENZIMÁTICA DE BIODIESEL A PARTIR DE ÓLEO DE SOJA. p. 9791-9796. In: **Anais do XX CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA - COBEQ 2014 [= Blucher Chemical Engineering Proceedings, v.1, n.2]**. São Paulo: Blucher, 2015. ISSN 2359-1757, DOI 10.5151/chemeng-cobeq2014-0125-26921-180890

SOUZA, Carlos Alexandre. **Sistemas Catalíticos na Produção de Biodiesel por meio de Óleo Residual.** UNIFEI, 2006

SOUZA, Livia Tereza de Andrade et al. IMOBILIZAÇÃO ENZIMÁTICA: PRINCÍPIOS FUNDAMENTAIS E TIPOS DE SUPORTE. In: RESENDE, Rodrigo Ribeiro (Org.). **BIOTECNOLOGIA APLICADA À AGRO&INDÚSTRIA: FUNDAMENTOS E APLICAÇÕES, VOLUME 4.** São Paulo: Blucher, 2016. Cap. 15. p. 529-568.

SOUZA, Maria Cristiane Martins de. **Imobilização de lipase de *Candida Antarctica* do tipo B em nanopartículas magnéticas visando a aplicação na síntese de ésteres.** 2013. 88 f. Tese (Doutorado) - Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2013.

SOUZA, Maria Cristiane Martins de et al. Production of flavor esters catalyzed by lipase B from *Candida antarctica* immobilized on magnetic nanoparticles. **Brazilian Journal Of Chemical Engineering**, [s.l.], v. 34, n. 3, p.681-690, jul. 2017. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/0104-6632.20170343s20150575>.

VALLE, Pedro Wallace de Paula Amaral do. **PRODUÇÃO DE BIODIESEL VIA TRANSESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO DE NABO FORRAGEIRO.** 2009. 206 f. Tese (Doutorado) - Curso de Doutorado em Ciências - Química, Departamento de Química, UFMG, Belo Horizonte, 2009.

VIEIRA, A.; SIMÕES, B.; CAETANO, N.S. **Produção de Biodiesel por Catálise Enzimática e Etanol.** Instituto Superior de Engenharia do Porto. Porto, 2009.

VIEIRA, Anderson C. et al. DEGOMAGEM DE ÓLEO DE GIRASSOL PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL. In: **Anais VIII CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA EM INICIAÇÃO CIENTÍFICA.** Uberlândia, 2009.

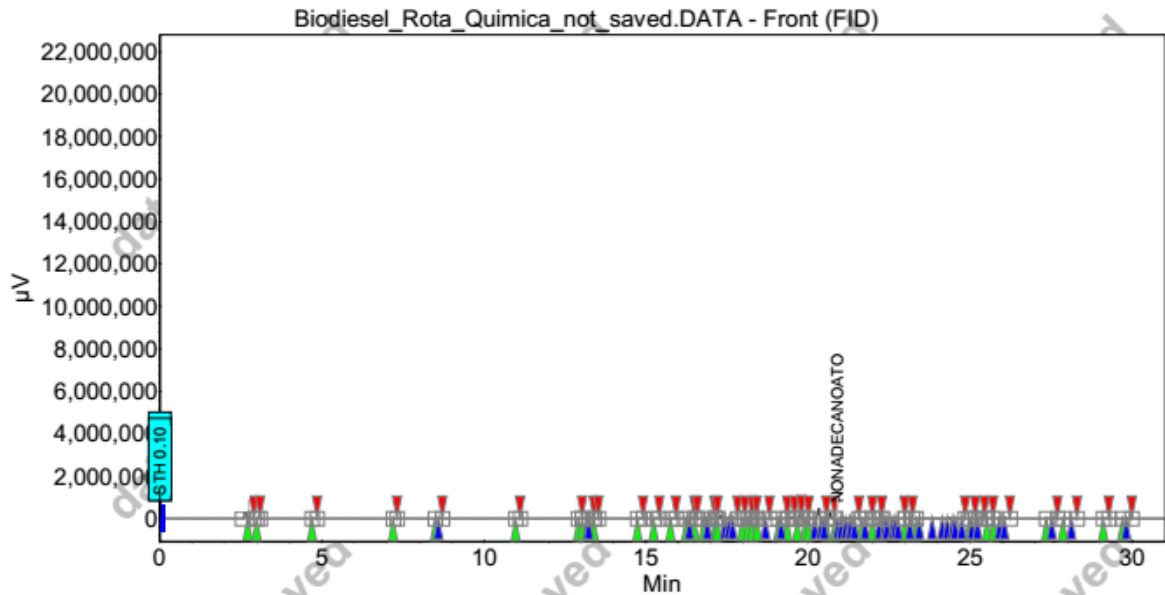
VIEIRA, Sara Silveira. **Produção de biodiesel via esterificação de ácidos graxos livres utilizando catalisadores heterogêneos ácidos.** 2011. 118 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Pós-graduação em Agroquímica, Universidade Federal de Lavras (UFLA), Lavras, 2011.

XIE, W.; MA, N. Immobilized lipase on Fe₃O₄ nanoparticles as biocatalyst for biodiesel production. *Energy & Fuels*, **ACS Publications**, v. 23, n. 3, p. 1347-1353, 2009.

XIE, W.; MA, N. Enzymatic transesterification of soybean oil by using immobilized lipase on magnetic nano-particles. *Biomass and Bioenergy*, **Elsevier**, v. 34, n. 6, p. 890-896, 2010.

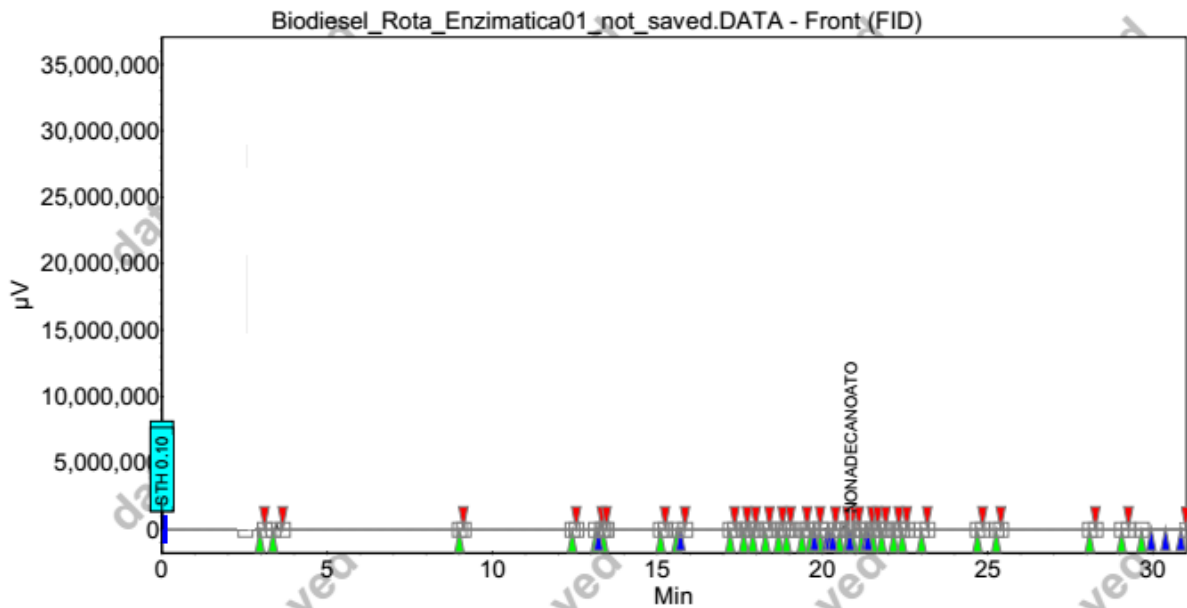
APÊNDICES

Apêndice A. Cromatograma Biodiesel de óleo residual por catálise química



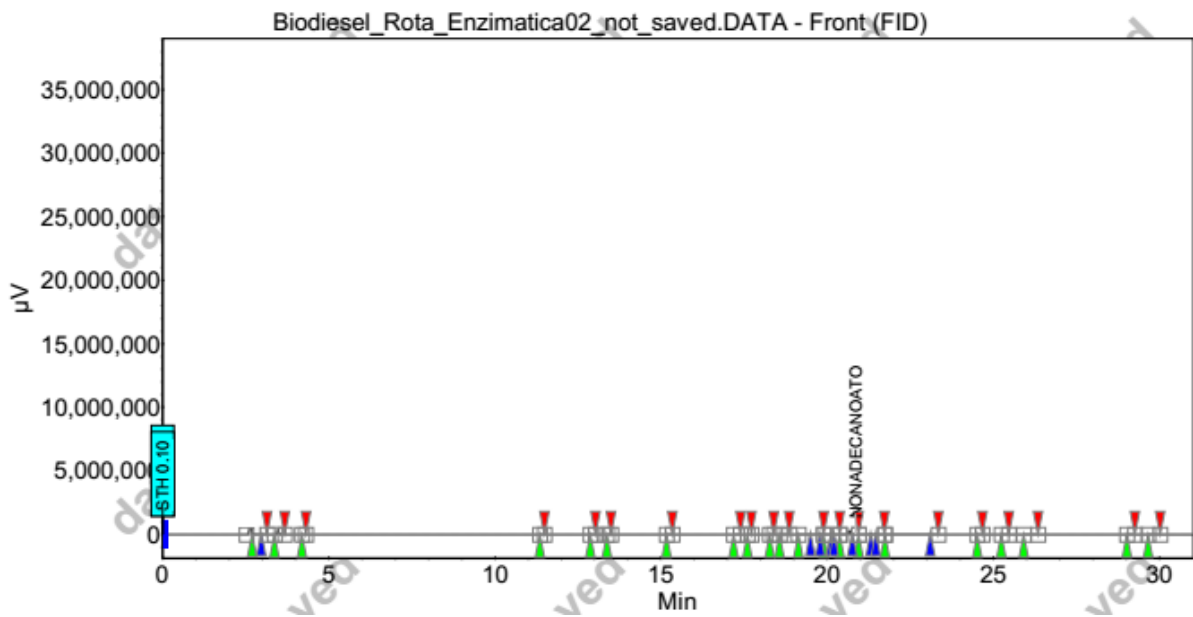
Fonte: Autor (2018)

Apêndice B. Cromatograma Biodiesel de óleo residual por catálise enzimática utilizando Novozym® 435 como catalisador



Fonte: Autor (2018)

Apêndice C. Cromatograma Biodiesel de óleo residual por catálise enzimática utilizando CALB-NPM como catalisador



Fonte: Autor (2018)