



BIODIESEL: PRODUÇÃO POR TRANSESTERIFICAÇÃO ETÍLICA DO ÓLEO DE CANOLA E SEPARAÇÃO DO GLICEROL POR ULTRAFILTRAÇÃO

BIODIESEL: PRODUCTION BY ETHYLIC TRANSESTERIFICATION OF THE CANOLA OIL AND SEPARATION OF THE GLICEROL BY ULTRAFILTRATION

Fernanda Aparecida Arzani¹

Maria Carolina Sérgi Gomes²

Nehemias Curvelo Pereira³

Resumo

O biodiesel foi produzido pela transesterificação etílica do óleo de canola bruto, utilizando hidróxido de sódio como catalisador, a uma razão molar óleo: etanol de 1:7,5 e temperatura de 30°C. A mistura reacional final precisou ser purificada para a obtenção de biodiesel dentro das especificações de comercialização. Convencionalmente a separação do glicerol produzido durante a transesterificação envolve métodos de decantação e centrifugação. Alternativamente a esses métodos, a mistura foi alimentada num módulo de micro e ultrafiltração, após adição de água acidificada, e foi purificada por meio de membrana cerâmica. Foram utilizadas membranas com diâmetro de poros de 0,5 µm e 20 kDa submetidas a diferenças de pressão de 1, 2 e 3 bar. Em todas as condições, o teor de glicerol no permeado foi inferior a 0,02%. A membrana de 0,05 µm a 1 bar proporcionou fluxo estabilizado mais elevado, sendo esta a melhor condição de separação.

Palavras-chave: biodiesel, transesterificação, glicerol, ultrafiltração.

¹ Aluna de iniciação científica do Curso de Engenharia Química da Universidade Estadual de Maringá Bolsista PIBIT/CNPq. fernandarzani@hotmail.com

² Graduada, Mestre e Doutora em Engenharia Química pela Universidade Estadual de Maringá. Professora da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR-PR).

³ Graduado em Química Industrial pela Universidade Federal de Sergipe, mestre em Engenharia Química pela Universidade Federal do Rio de Janeiro e doutor em Engenharia Química pela Universidade Federal do Rio de Janeiro. Atualmente é professor titular da Universidade Estadual de Maringá (UEM-PR).



Abstract

The biodiesel was produced by ethylic transesterification of crude canola oil, with the use of sodium hydroxide as a catalyst, at a molar ratio oil:ethanol of 1:7,5 and the temperature 30°C. The final reaction mixture needed to be purified to obtain biodiesel within the specifications required for marketing. Conventionally a separation of the glycerol produced during a transesterification involves methods of decantation and centrifugation. Alternatively to these methods, the mixture was feed in a micro and ultrafiltration module after addition of acidified water, and was purified through ceramic membrane. Were used membranes with pores of 0,5 µm and 20 kDa of diameter under to pressure differences of 1, 2 e 3 bar. Was verified a continuous flow for all the conditions. In all these experiments the glycerol content in the permeate was less than 0.02%. The membrane of 0,05 µm under 1 bar provided more stabilized and high flow, which is the best condition of separation.

Keywords: biodiesel, transesterification, glycerol, ultrafiltration.

1. INTRODUÇÃO

A substituição do diesel mineral por combustíveis vegetais foi sugerida pela primeira vez pelo próprio inventor do motor a diesel por volta de 1900. Porém, a disponibilidade e o baixo custo do petróleo não favoreceram essa substituição (POUSA et al., 2007). Além disso, a utilização de óleos vegetais em motores de injeção, na época, não apresentou resultados satisfatórios ocasionando o entupimento de filtros, a coqueificação nos injetores e uma combustão incompleta (SHAHID e JAMAL, 2008).

O óleo diesel é utilizado principalmente no desenvolvimento de setores industriais, de transporte e também no setor agrícola. Dessa forma, a elevada demanda de combustíveis associada à restrição das ofertas de petróleo tem levado à busca por fontes renováveis. A contribuição dos derivados do petróleo para o aumento da emissão de poluentes, resultando na danificação dos sistemas respiratório e nervoso, trazendo prejuízos à saúde dos animais, afetando à vegetação, levando à formação de chuva ácida e ao agravamento do efeito estufa tem sido determinante para impulsionar a procura por



novas alternativas energéticas (SHAHID e JAMAL, 2008).

O biodiesel é considerado um combustível renovável, pois é produzido a partir da reação de óleos vegetais ou gorduras animais com etanol, proveniente de fontes vegetais, ou metanol, que pode ser obtido da biomassa de madeiras. O uso de biocombustíveis tanto proporciona benefícios ambientais como também pode ser uma alternativa que leva a vantagens econômicas ao reduzir a necessidade de importação de petróleo. Seu impacto econômico tem reflexo sobre a renda de milhares de famílias de trabalhadores rurais que têm ligação direta com o agronegócio ou realizam agriculturas familiares (POUSA et al., 2007).

Dentre as vantagens ambientais do biodiesel em relação ao óleo diesel mineral, destaca-se a ausência de enxofre e de compostos aromáticos que proporciona uma queima mais limpa, sem a formação de SO_2 e de compostos cancerígenos. Permite uma combustão mais completa e eficiente quando comparada aos resultados obtidos pelo óleo diesel devido à sua composição mais homogênea e à presença de oxigênio, reduzindo em até 45% emissões atmosféricas de material particulado e 47% de monóxido de carbono – CO, (KNOTHE et al., 2006). Dentre suas vantagens técnicas estão o maior ponto de fulgor que o diesel mineral, garantindo maior segurança em sua utilização; o elevado poder de autoignição e de combustão por possuir alto número de cetano; a sua viscosidade apropriada para queima nos motores diesel; e sua excelente capacidade lubrificante, proporcionando maior vida útil aos equipamentos dos motores (DEMIRBAS, 2008).

Devido à sua ampla variabilidade em termos de biodiversidade, extensão territorial, diversidade climática e condições de solo, o Brasil tem potencial para produção de diferentes fontes oleaginosas para produção de biodiesel, tais como, soja, mamona, babaçu, algodão, dendê, girassol, canola e nabo forrageiro (POUSA et al., 2007). A canola, terceira oleaginosa mais plantada em todo o mundo, desenvolvida por melhoramento genético da colza, pode ser utilizada na produção de biodiesel. A que é produzida no Brasil é constituída em aproximadamente 38% de óleo, valor que supera em mais do que o dobro o índice médio atingido pela soja, da ordem de 18% (EMBRAPA, 2010).

O método mais comumente empregado no país para produção de biodiesel é a



transesterificação, rota tecnológica em que o triacilglicerol presente em óleos e gorduras reage com um álcool de cadeia curta na presença de um catalisador para formar ésteres alquílicos de ácidos graxos e glicerol. Em razão do grau de reversibilidade da reação faz-se uso de catalisador, em geral alcalino tanto de origem orgânica, quanto inorgânica. Além disso, são requisitos necessários para obtenção de elevadas taxas de conversão – entre 94 e 96% - outras condições de processo tais como, temperatura controlada, agitação intensa e excesso de álcool (MA e HANNA, 1999).

O uso de catalisadores alcalinos proporciona melhor rendimento e seletividade, além de menor tempo de reação que a catálise ácida. Além disso, esse tipo de catalisador tem preferência sobre seus homólogos ácidos e enzimáticos pelo fato de ser menos corrosivo que estes últimos (QIU et al., 2011). A transesterificação mais comum é a metílica, porém a utilização de etanol obtido a partir de cana de açúcar e de óleos vegetais na produção de biodiesel torna o processo totalmente independente do petróleo, proporcionando benefícios ambientais (MONTEIRO et al., 2008).

A estequiometria da reação requer três moles de álcool para cada mol de triacilglicerol. No entanto, como já mencionado, a adição de álcool em excesso desloca o equilíbrio no sentido da formação dos produtos (FERRARI et al., 2005), proporcionando assim maiores taxas de produção do bem de interesse - o éster. Por outro lado, uma quantidade excessiva de álcool no meio reacional pode prejudicar a separação do glicerol resultando em uma queda no rendimento (LIN et al. 2009).

A temperatura da reação pode variar conforme o óleo utilizado (MA e HANNA, 1999). Van Gerpen (2004) reporta experiências nas quais a transesterificação ocorreu a temperaturas na faixa de 25°C a 85°C. No entanto, Lin et al. (2009) sugerem evitar temperaturas superiores a 60°C, pelo fato desta condição acelerar a saponificação dos glicerídeos pelo catalisador alcalino antes da completa alcoólise. Os mesmos autores sugerem inclusive a temperatura ambiente como satisfatória para realizar o processo de transesterificação.

A mistura reacional emanada da transesterificação não contém apenas ésteres alquílicos, também contém catalisador, álcool residual, glicerol, mono, di e triglicerídeos, que precisam ser separados para que os ésteres possam ser utilizados como combustível (VAN GERPEN et al., 2004). No Brasil a Agência



Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) especifica a qualidade do biodiesel B100 com base nas normas, da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT).

Um parâmetro importante no controle de qualidade do biodiesel é a quantidade de glicerina livre, que tem um limite máximo permitido de 0,02%, pois um alto teor pode resultar na separação da glicerina, causando problemas durante o armazenamento e no sistema de injeção de combustível. A glicerina livre é associada, também, com depósitos no fundo dos tanques de combustível atraindo outros contaminantes, como a água, aumentando assim a corrosão do motor e diminuindo a sua vida útil. Além disso, a queima da glicerina a partir de 180 °C junto com o biodiesel pode causar a emissão de acroleína, uma substância altamente tóxica (ÇETINKAYA e KARAOSMANOGLU, 2004; FERRARI et al., 2005; MONTEIRO et al., 2008).

Os processos convencionais de separação são a decantação e a centrifugação. Na decantação, ocorre a formação de duas fases; a mais densa é composta por glicerina bruta, pelo excesso de álcool, de água e de impurezas que pode ser separada da fase menos densa constituída por ésteres (VAN GERPEN et al., 2004).

Processos de separação com membranas são utilizados em escala laboratorial desde a década de 1930. Nos anos 1960 houve o scale-up desta tecnologia de separação para a escala industrial (BAKER, 2004), fato que possibilitou que indústrias dos segmentos químico, alimentício e farmacêutico, além da área médica, passassem a dela fazer uso regular (HABERT et al., 2006).

Uma membrana pode ser definida como uma barreira que separa duas fases e restringe o transporte de pelo menos uma espécie química nelas presente. A membrana apresenta diferentes morfologias; em função desta característica é classificada como densa ou porosa. Nos processos como micro e ultrafiltração, que utilizam membranas porosas, a força motriz que possibilita o transporte de matéria através da membrana será proporcionada pelo gradiente de pressão sobre ela submetido (HABERT et al., 2006).

As membranas podem ser produzidas a partir de materiais poliméricos ou inorgânicos. Dadas suas propriedades físicas e químicas, as membranas cerâmicas apresentam vantagens em relação às poliméricas como: estabilidade sem problemas de intumescimento ou compactação; resistência ao ataque de agentes



químicos, térmicos ou biológicos; resistência a condições severas de pressão, temperatura e pH; e facilidade de limpeza (BENFER et al., 2001). Apesar de apresentarem maior vida útil e facilidade de limpeza, são muito caras em relação às poliméricas. Sua utilização no processo de separação pode proporcionar pureza e qualidade elevadas no biodiesel, vantagens ambientais e econômicas por reduzir a quantidade de água utilizada no processo e eliminar o uso de adsorventes. Além da redução dos custos relacionados ao tratamento dos efluentes, os trabalhos publicados na literatura indicam que o uso de membranas no processamento de biodiesel proporciona redução do consumo de energia, tornando o processo potencialmente aplicável em escala industrial (ATADASHI et al., 2011a; ATADASHI et al., 2011b).

A utilização de membranas na separação do glicerol, sem decantação prévia, foi estudada em trabalho anterior do grupo do DEQ/UEM (GOMES et al., 2010). No qual, misturas sintéticas de biodiesel, glicerol e etanol foram microfiltradas com membranas cerâmicas, avaliando-se a porosidade da membrana, a pressão utilizada e a concentração de etanol na mistura. Os resultados ressaltaram a potencialidade da aplicação de membranas cerâmicas na separação de glicerol e biodiesel, sendo que a maior retenção de glicerol (99,6%) foi obtida com uma membrana de 0,2 μm e 2,0 bar de pressão.

2. OBJETIVOS

Tendo em vista a necessidade de fontes de energia limpas e renováveis, o presente trabalho teve por objetivos a produção de biodiesel a partir de óleo de canola bruto e álcool etílico através da reação de transesterificação com o uso de catalisador alcalino; a separação do glicerol produzido junto ao biodiesel, para atingir as especificações de comercialização, por meio de ultrafiltração com membranas cerâmicas; a avaliação do fluxo permeado por diferentes diâmetros de poros de membranas, sujeitas a diferentes gradientes de pressão, e da qualidade do produto obtido por meio da análise do teor de glicerol livre no permeado, para a determinação da melhor condição de purificação.



3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATÉRIA PRIMA

Foram utilizados para as reações óleo de canola bruto, etanol anidro (99,8°INPM). O hidróxido de sódio na forma de micropérolas e os demais reagentes utilizados nas análises foram de grau analítico (Synth, Brasil).

3.2 CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO

A viscosidade do óleo a 40°C foi determinada utilizando um reômetro digital Brookfield modelo DV-III e a densidade a 20°C, utilizando um picnômetro de 25 mL com termômetro acoplado. O índice de acidez foi determinado pela metodologia da AOCS e o teor de umidade, por meio do método Karl Fischer.

3.3 PRODUÇÃO DO BIODIESEL

As reações de transesterificação foram conduzidas em um balão de três bocas, imerso num banho termostático para a manutenção da temperatura. Para cada reação, o óleo foi colocado no balão com agitação mecânica constante. Em seguida, foi adicionado o hidróxido de sódio na concentração de 1% em relação à massa de óleo, previamente dissolvido no etanol. A quantidade de catalisador foi fixada baseada em estudos publicados na literatura (MEHER et al., 2006; GEORGOGIANNI et al., 2007; LIN et al., 2009; MURUGESAN et al., 2009; LEE et al., 2010) indicando que esta concentração é adequada para a obtenção de altos rendimentos em ésteres na transesterificação alcalina de óleos vegetais. A agitação de 350 rpm foi mantida por uma hora para garantir que a reação se completasse. As reações foram realizadas em condições ótimas para óleos com acidez elevada, obtida de trabalhos anteriores do grupo, que foram 30°C e razão molar óleo:etanol de 1:7,5.

3.4 PURIFICAÇÃO DA MISTURA REACIONAL

A separação do glicerol foi realizada num módulo experimental de micro e ultrafiltração UF NETZSCH modelo 027.06-1C1/07-0005/AI. A unidade utiliza o princípio de filtração tangencial, que consiste em bombear fluido tangencialmente ao longo da superfície da membrana, retendo partículas e macromoléculas grandes demais para atravessar os poros da membrana. Os componentes retidos são varridos ao longo do



sistema pela força de fluxo, dessa forma não se acumulam na superfície da membrana, por isso o processo é ideal para a separação de partículas em fluidos.

Foram utilizadas membranas cerâmicas (α -Al₂O₃/TiO₂) tubulares com diâmetro médio de poros de 0,05 μ m e 20 KDa. A mistura reacional foi alimentada diretamente no módulo de micro e ultrafiltração e 10% de água acidificada foram adicionados para facilitar a separação, já que sem a adição de água a separação não foi satisfatória para experimentos anteriores com óleo de soja. Os experimentos foram realizados em batelada com uma vazão de 700 L/h, a 50°C com diferenças de pressão aplicadas através das membranas de 1, 2 e 3 bar. O fluxo permeado foi determinado por meio da medição da massa coletada, medida em uma balança semianalítica (BG 4000-Gehaka), em função do tempo, por meio do arranjo dos resultados experimentais na forma da equação 1:

$$J_{perm} = \frac{m_p}{A.t} \quad (1)$$

Em que:

J_{perm} = fluxo permeado (kg/h.m²);

m_p = massa de permeado (kg);

t = intervalo de recolhimento (h);

A = área de permeação da membrana (m²).

O teor de glicerol no permeado foi determinado por meio de uma metodologia modificada, sugerida por Dantas (2006), baseada no método oficial da AOCS para análise de glicerol livre em óleos e gorduras (Ca 14-56).

O procedimento experimental consistiu na pesagem de aproximadamente 3 g de uma amostra de permeado. Essa massa foi colocada em um funil de separação e foram adicionados 20 mL de água destilada e 0,5 mL de H₂SO₄ (1:4). A mistura foi



agitada e deixada em repouso até que ocorresse a formação de duas fases. A fase mais densa (mais clara) foi colocada em um erlenmeyer de 250 mL, ao qual foram adicionados 50 mL de solução de periodato de sódio 5,5 g/L. Após 10 minutos em repouso, foram adicionados 4 g de bicarbonato de sódio e 1,5 g de iodeto de potássio. A amostra foi agitada para homogeneização e titulada com arsenito de sódio 0,1 mol/L até que a coloração se tornasse mais clara. Foram adicionadas gotas de solução de amido, como indicador, a titulação prosseguiu até o ponto de viragem, quando a solução se tornou incolor. Todo o procedimento acima foi realizado em triplicata e, também, para uma amostra em branco.

O percentual mássico de glicerol foi calculado de acordo com a equação 2:

$$\%_{\text{glicerol}} = \frac{0,059077 C (V_b - V_a)}{m} 100 \quad (2)$$

Sendo:

C = concentração exata da solução de arsenito de sódio (g.mL⁻¹);

V_b = volume gasto na titulação da amostra em branco (mL);

V_a = volume gasto na titulação da amostra de biodiesel (mL);

m = massa total da amostra de biodiesel (g).

4. RESULTADOS

4.1 CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO

Foi realizada a caracterização físico-química quanto à viscosidade, densidade, umidade e acidez do óleo de canola bruto e os dados são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Características físico-químicas do óleo de Canola bruto.

Viscosidade a 40°C (mm ² /s)	Densidade a 20°C (g/cm ³)	Umidade (%)	Acidez (%)
32,22	0,9105 ± 0,0007	0,113 ± 0,004	2,4 ± 0,06



O teor de umidade do óleo ficou abaixo de 0,5%, que é o valor máximo recomendado para que a transesterificação alcalina não seja prejudicada. Da mesma forma, a recomendação é que o conteúdo de ácidos graxos livres do óleo vegetal seja inferior a 0,5 %, pois a água no meio reacional causa a hidrólise dos ésteres alquílicos e os ácidos graxos livres no óleo podem reagir com o catalisador básico, formando sabões, diminuindo a eficiência de conversão e dificultando a separação. Porém, existem bons resultados para esta reação na literatura com o uso de óleos vegetais com até 3% de acidez (MURUGESAN et al., 2009).

A composição do óleo de canola, determinada por cromatografia gasosa e apresentada na Tabela 2, se mostrou concordante com dados da literatura (CHENG et al., 2009; LEE et al., 2010; JOSHI et al., 2009).

Tabela 2. Composição do óleo de canola em ácidos graxos.

Ácido graxo	% mássica média
palmítico (C16:0)	6,6
esteárico (C18:0)	2,8
oléico (C18:1 - cis)	55,0
Linoleláidico (C18:2-trans)	2,3
linoléico (C18:2 -cis)	25,6
gama-linolênico (C18:3)	7,7

Como a transesterificação não altera a composição de ácidos graxos do material de origem, a composição do biodiesel é completamente dependente da matéria-prima utilizada em sua produção. Dessa forma, a concentração e a

estrutura molecular dos ésteres alquílicos variam de acordo com as características estruturais dos ácidos graxos do óleo vegetal de origem. O tamanho da cadeia carbônica e o número de insaturações que apresenta são fatores determinantes de algumas propriedades do biodiesel, e ainda no seu armazenamento e oxidação (DEMIRBAS, 2008).

O óleo de canola apresentou um elevado conteúdo de ácidos graxos insaturados de cadeia carbônica longa, resultando em biodiesel com características favoráveis de fluidez mesmo em temperaturas baixas.

4.2 ENSAIOS DE ULTRAFILTRAÇÃO

Após a produção do biodiesel em larga escala foi realizada a ultrafiltração com as membranas cerâmicas e os fluxos permeados, calculados pela equação 1, foram obtidos conforme a Figura 1.

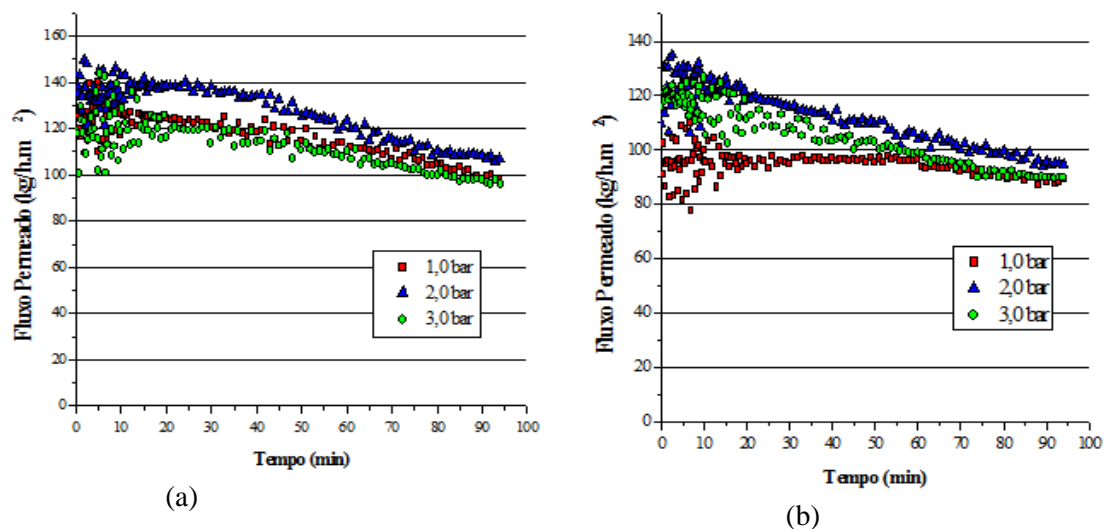


Figura 1. Fluxo permeado em função do tempo de filtração a 50°C com adição de 10% de água acidificada para membranas com poros de 0,05 μm em (a) e de 20 kDa em (b).

A principal característica observada nas curvas é a pequena redução do fluxo permeado ao longo do tempo, indicando que a fase retida não provocou o entupimento da membrana.

Pressões elevadas resultam em maiores forças motrizes, porém podem favorecer



tanto a passagem do biodiesel, quanto a passagem de aglomerados de glicerol, ocasionando a obstrução dos poros, reduzindo a área de filtração e o fluxo permeado, de forma que se observa que o fluxo a 3 bar foi menor que a 2 bar.

Devido a essa influência da pressão sobre a força motriz, a 2 bar houve maior fluxo permeado que a 1 bar, no entanto, nesta condição o fluxo apresentou-se mais estabilizado, com comportamento praticamente constante para as duas membranas sendo que para a membrana de 0,05 μm esse fluxo foi mais elevado.

Para cada uma dessas condições de separação foram analisadas as porcentagens mássicas de glicerol para verificar o atendimento à norma da ANP que exige que esse percentual seja inferior a 0,2%. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3. Fluxo permeado e percentual de glicerol para cada condição de ultrafiltração avaliada.

Membrana	Pressão (bar)	Fluxo Permeado (kg/h.m ²)	Glicerol (%)
0,05 μm	1,0	106,1	0,013 \pm 0,003
0,05 μm	2,0	113,2	0,012 \pm 0,005
0,05 μm	3,0	102,1	0,013 \pm 0,001
20 kDa	1,0	91,7	0,011 \pm 0,008
20 kDa	2,0	100,0	0,011 \pm 0,004
20 kDa	3,0	93,3	0,013 \pm 0,008

A análise de glicerol no permeado indicou uma porcentagem inferior a 0,013%, que é menor que o máximo permitido para a comercialização (ANP, 2008). Estes resultados indicam que os aglomerados de glicerol formados na presença de água acidificada tiveram tamanho suficiente para serem retidos pela membrana, isto é, o diâmetro dos aglomerados foi maior que o diâmetro dos poros da membrana, favorecendo a remoção dos aglomerados pelo próprio fluxo convectivo e minimiza o fouling.



5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os resultados obtidos demonstraram que o óleo de canola bruto apresenta características físico-químicas adequadas para a produção de biodiesel por transesterificação alcalina. O processo de separação do glicerol por ultrafiltração foi eficiente em todas as condições avaliadas, já que o percentual de glicerol no biodiesel foi inferior a 0,02%, que é o valor máximo permitido para comercialização (ANP, 2008).

Assim, o óleo de canola pode ser uma matéria-prima considerável para a produção de biodiesel em substituição ao diesel mineral, já que implica em vantagens sociais e econômicas, pela não importação de petróleo e possibilidade de produção das matérias primas em território nacional, gerando emprego e renda, além de vantagens ambientais devido à renovabilidade e à redução de emissões de gases poluentes.

O processo de purificação de biodiesel por ultrafiltração apresenta a vantagem de eliminar a etapa de separação por decantação e proporcionar teores de glicerol muito baixos após uma única etapa de processamento, além de não necessitar da etapa de lavagem, reduzindo o consumo de água e proporcionando outro benefício ambiental.

REFERÊNCIAS

ATADASHI, I.M.; AROUA, M.K.; AZIZ, A.A. Biodiesel separation and purification: A review. *Renewable Energy*, v. 36, p. 437-443, 2011a.

ATADASHI, I.M.; AROUA, M.K.; AZIZ, A.R.A.; SULAIMAN, N.M.N. Refining technologies for the purification of crude biodiesel. *Applied Energy*, v. 88, p. 4239-4251, 2011b.

BAKER, Richard W. *Membrane Technology and Applications*. California: John Wiley & Sons, 2004.

BENFER, S.; POPP, U.; RICHTER, H. ; SIEWERT, C. ; TOMANDL, G.; *Development and Characterization of Nanofiltration Membranes, Separation e Purification Technology*, v. 22, p. 231-237, Germany, 2001.



ÇETINKAYA, M.; KARAOSMANOGLU, F. Optimization of base-catalyzed transesterification reaction of used cooking oil. *Energy and Fuels*. v. 18, p. 1888-1895, 2004.

CHENG, L.; CHENG, Y.; YEN, S.; CHEN, J. Ultrafiltration of triglyceride from biodiesel using the phase diagram of oil-FAME-MeOH. *J. Membr. Sci.*, v. 330, p. 156-165, 2009.

DANTAS, Manoel Barbosa. Obtenção, caracterização e estudo termoanalítico de biodiesel de milho. 2006. Dissertação (Mestrado em Química – Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2006.

DEMIRBAS, A. Biodiesel: A realistic fuel alternative for diesel engines, Ed. Springer – Verlag London Limited, 2008.

EMBRAPA. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Disponível em <<http://www.cnpt.embrapa.br/culturas/canola/index.htm>> Acesso em: 25 out. 2010.

FERRARI, R.A.; OLIVEIRA, V.S.; SCABIO, A. Biodiesel de soja – Taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físico-química e consumo em gerador de energia. *Química Nova*. V. 28, n°.1, p.19-23, 2005.

GEORGOGIANNI, K. G.; KONTOMINAS, M. G.; TEGOU, E.; AVLONITIS, D.; GERGIS, V.; Biodiesel production: reaction and process parameters of alkali-catalyzed transesterification of waste frying oils. *Energy and Fuels*, v. 21, p. 3023-3027, 2007.

GOMES, M.C.S.; PEREIRA, N.C.; BARROS, S.T.D. Separation of biodiesel and glycerol using ceramic membranes, *J. Membr. Sci.*, v. 352, p. 271-276, 2010.

HABERT, A.C.; BORGES, C.P.; NÓBREGA, R. Processos de Separação por Membranas. Rio de Janeiro:E-papers, 2006, 180p.

KNOTHE, G.; VAN GERPEN, J.; KRAHL, J.; RAMOS, L. P., Manual de biodiesel, Ed. Edgard Blücher, São Paulo, 2006.



JOSHI, H.; TOLER, J.; MOSER, B.R.; WALKER, T. Biodiesel from canola oil using a 1:1 molar mixture of methanol and ethanol. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, v. 111, p. 464-473, 2009.

LEE, S.B.; HAN, K.H.; LEE, J.D.; HONG, I.K. Optimum process and energy density analysis of canola oil biodiesel synthesis. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v. 16, p. 1006-1010, 2010.

LIN, L.; YING, D.; CHAITEP, S.; VITTAYAPADUNG, S. Biodiesel production from crude rice brain oil and properties as fuel. *Applied Energy*. v. 86, p. 681-688, 2009.

MA, F.; HANNA, M. A. Biodiesel production: a review. *Bioresource Technology*, v. 70, p. 1-15, 1999.

MEHER, L. C.; DHARMAGADDA, V. S. S.; NAIK, S. N. Optimization of alkali-catalyzed transesterification of *Pongamia pinnata* oil for production of biodiesel. *Bioresource Technology*, v. 97, p. 1392-1397, 2006.

MONTEIRO, M. R.; AMBROZIN, A. R. P.; LIÃO, L. M.; FERREIRA, A. G. Critical review on analytical methods for biodiesel characterization. *Talanta*, v. 77, p.593-605, 2008.

MURUGESAN, A.; UMARANI, C.; CHINNUSAMY, T. R.; KRISHNAN, M.; SUBRAMANIAM, R.; NEDUZCHEZHAIN, N. Production and analysis of biodiesel from non edible oils – A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 13, p. 825-834, 2009.

National Petroleum Agency. ANP Resolution Number 7, March 19, 2008. Disponível em <<http://www.anp.gov.br/petro/biodiesel.asp>>, acessado em 6 de Janeiro de 2010.

POUSA, G. P. A. G.; SANTOS, A.L.F.; SUAREZ, P.A.Z. History and policy of biodiesel in Brazil. *Energy Policy*, v. 35, p. 5393-5398, 2007.

QIU, F.; LI, Y.; YANG, D.; LI, X.; SUN, P. Biodiesel production from mixed soybean oil and rapeseed oil. *Applied Energy*, v. 88, p. 2050-2055, 2011.



SALEH, J.; TREMBLAY, A.Y.; DUBÉ, M.A. Glycerol removal from biodiesel using membrane separation technology. *Fuel*, v. 89, p.2260-2266, 2010.

SALEH, J.; DUBÉ, M.A.; TREMBLAY, A.Y. Separation of glycerol from FAME using ceramic membranes. *Fuel Processing Technology*, v. 92, p. 1305-1310, 2011.

SHAHID, E.M.; JAMAL, Y. A review of biodiesel as vehicular fuel. *Renew Sustain Energy Rev*, v. 12, p. 2484-2494, 2008.

VAN GERPEN, J.; SHANKS, B.; PRUSZKO, R.; CLEMENTS, D.; KNOTHE, G. Biodiesel Production Technology. Nacional. Midwest Research Institute, Renewable Energy Laboratory, Colorado, United States, 2004, 105p.