



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ

CENTRO DE TECNOLOGIA

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

FLÁVIO ALBUQUERQUE FERREIRA DA PONTE

**ESTUDO DE OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE OBTENÇÃO DE BIODIESEL DE
SEGUNDA GERAÇÃO**

**FORTALEZA
2012**

FLÁVIO ALBUQUERQUE FERREIRA DA PONTE

**ESTUDO DE OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE OBTENÇÃO DE BIODIESEL DE
SEGUNDA GERAÇÃO**

Dissertação de Mestrado submetida à Coordenação do Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química. Área de concentração: Processos Químicos e Bioquímicos.

Orientadora: Prof^ª. Mônica C. G. Albuquerque

**FORTALEZA
2012**

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca de Pós-Graduação em Engenharia - BPGE

-
- P857e Ponte, Flávio Albuquerque Ferreira da.
Estudo de otimização do processo de obtenção de biodiesel de segunda geração. / Flávio Albuquerque Ferreira da Ponte – 2012.
99 f. : il. color., enc. ; 30 cm.
- Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Fortaleza, 2012.
Área de Concentração: processos químicos e bioquímicos.
Orientação: Profa. Dra. Mônica Castelo Guimarães Albuquerque

1. Engenharia química. 2. Reações químicas. 3. Biodiesel. I. Título.

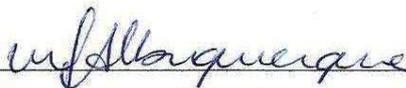
FLÁVIO ALBUQUERQUE FERREIRA DA PONTE

ESTUDO DE OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE OBTENÇÃO DE BIODIESEL DE
SEGUNDA GERAÇÃO

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Ceará, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química. Área de concentração: Processos Químicos e Bioquímicos.

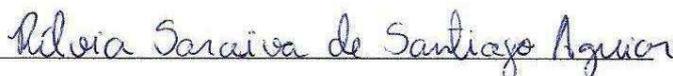
Aprovada em: 30/07/2012.

BANCA EXAMINADORA



Prof.^a. Dra. Mônica C. G. Albuquerque (Orientadora)

Universidade Federal do Ceará (UFC)



Prof.^a. Dra. Rílvia Saraiva de Santiago Aguiar

Universidade Federal do Ceará (UFC)



Prof. Dr. Marcelo Monteiro Valente Parente

Instituto Federal de Educação, Ciências e Tecnologia do Ceará (IFCE)

"A realidade de hoje foi o sonho de ontem. O sonho de hoje será a realidade de amanhã. E em todas as épocas zombou-se dos sonhadores."

(Zalkind Piatigirki)

A Deus.

A minha família, em especial aos meus avós maternos Expedito Ximenes e Maria de Lourdes.

AGRADECIMENTOS

Quero agradecer primeiro a Deus, por mais um sonho realizado, por todas as graças a mim concedidas e porque é ele quem renova minhas forças para que eu não desista.

A toda minha família, em especial aos meus pais, Raimundo e Diana, e aos meus avós maternos, Expedito Ximendes e Maria de Lourdes, por todo amor, compreensão e apoio em minhas decisões e aos meus irmãos Fáusto, Fábio e Fabrício que colaboraram para o meu crescimento.

A minha orientadora, prof^a. Mônica Castelo Guimarães Albuquerque, por acreditar na minha capacidade, pelos ensinamentos transmitidos durante todo este tempo, pelas críticas e sugestões, porque acredito que tudo contribuiu para a minha formação acadêmica e para o meu crescimento pessoal e profissional.

Aos demais professores do curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, pelos ensinamentos transmitidos.

Aos colegas da turma de mestrado, pelo companheirismo e pelos divertidos estudos em grupo (principalmente nas disciplinas obrigatórias), especialmente aos colegas Adriano, Diego e Eurânio, pela amizade conquistada e pelos bons momentos de diversão.

Ao Laboratório de Referência em Biocombustível Prof. Expedito José de Sá Parente, da Fundação Núcleo de Tecnologia Industrial do Ceará (LARBIO-NUTEC) por fornecer suporte institucional e instalações para o desenvolvimento do trabalho experimental.

Ao coordenador do LARBIO-NUTEC, Jackson de Queiroz Malveira pelo acolhimento e constante apoio dado durante o período que estive na instituição.

Aos colegas do LARBIO-NUTEC; Camila, Cristiane, Jailson e Naele, pelo companheirismo, ensinamentos e pelo ambiente de trabalho maravilhoso que desenvolvemos.

Aos colegas que contribuíram diretamente no desenvolvimento deste trabalho; Luana, Marina e Roberta pela amizade e por juntamente constituírem uma ótima equipe de trabalho.

Ao prof. Edilberto Rocha Silveira e aos operadores do Centro Nordestino de Aplicação e Uso da RMN (CENAUREMN), Patrícia e Daniel, pela obtenção dos espectros.

Aos demais colegas com os quais pude contar ao longo desta caminhada, Alaídes, Ana Cristina, Antônio Lima, Carol, Francisco de Assis, Rosana, Leandro, Talita e também pela amizade.

A minha namorada, Aline das Chagas de Souza, por estar ao meu lado, apoiando-me nos momentos mais difíceis e também me compreendendo ao longo desta caminhada.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pelo apoio financeiro e pela bolsa concedida ao longo do desenvolvimento deste trabalho.

A todos que de alguma maneira colaboraram para a realização deste trabalho.

RESUMO

O biodiesel é um combustível oriundo de fontes renovável que tem se tornado uma alternativa para substituir, parcial ou totalmente, o óleo diesel em motores de ignição por compressão. A maneira mais utilizada para obtenção do biodiesel é através da reação de transesterificação. Alguns dos principais desafios na produção de biodiesel são: custos e disponibilidade dos recursos da matéria prima. Dentre as matérias primas podemos citar o óleo de mamona, que é nocivo a saúde humana, portanto não pode ser consumido como alimento. O biodiesel sintetizado a partir deste tipo de óleo possui densidade e viscosidade elevadas, ficando fora das especificações da Agencia Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). Assim, o presente trabalho teve por objetivo utilizar “*blends*” (misturas) do óleo de mamona com os óleos de algodão, canola e soja visando a otimização da produção de biodiesel de segunda geração e, assim, poder diminuir o custo de produção, valorizando oleaginosas não comestíveis e produzir biodiesel de segunda geração que atenda as especificações. As matérias primas utilizadas foram caracterizadas de acordo com normas para óleos e gorduras. O biodiesel foi produzido a partir de misturas de óleos vegetais em diferentes proporções mássicas, através da reação de transesterificação homogênea alcalina usando metanol e etanol como álcool transesterificante com uma relação mássica de metanol/catalisador/óleos (% m/m) de 20/0,6/100 e de etanol/catalisador/óleos (% m/m) de 43/0,6/100. A análise de conversão da reação foi realizada através da técnica de Ressonância Magnética Nuclear de prótons de hidrogênio (RMN-¹H) e as caracterizações físico-químicas foram realizadas de acordo com as normas da ABNT NBR, ASTM e CEN. Conforme as análises de caracterização, todas as especificações dos biodieseis de óleos puros e “*blends*” satisfizeram as exigências dos limites permitidos pela ANP, com exceções de algumas propriedades. Os resultados indicaram que os “*blends*” de óleos vegetais podem ser uma alternativa para amenizar a falta da matéria prima para a produção do biodiesel de excelente qualidade. O melhor resultado foi obtido para os óleos de (mamona:algodão) na mistura de proporção mássica (20:80) para a rota metílica nos parâmetros reacionais: temperatura de 60 °C e tempo reacional de 40 minutos e na mesma proporção também para a rota etílica: temperatura de 60 °C por 5 minutos. Já para (mamona:soja) e (mamona:canola) a melhor otimização foi na proporção (30:70) para a rota metílica nos parâmetros reacionais: temperatura de 25 °C e tempo de reação de 40 minutos e para rota etílica o melhor resultado foi na proporção (20:80) com os parâmetros: temperatura de 60 °C por 5 minutos.

Palavra Chave: Biodiesel, Óleo de Segunda Geração, Blends de Óleos, Conversão por RMN.

ABSTRACT

Biodiesel is a renewable fuel and can be used to replace partially or totally, the diesel fuel in compression ignition engines. This biofuel can be obtained from the transesterification of vegetable oils with alcohols. Some of the major challenges in biodiesel production are: cost and availability of raw material. Castor oil is one of the most important possible feedstocks among several options currently available in Brazil for biodiesel production. The castor oil is harmful to human health and therefore cannot be consumed as a food. Pure castor oil biodiesel does not fulfill parameter as gravity or viscosity in the Brazilian biodiesel specifications of ANP (National Agency of Petroleum, Natural Gas and Biofuels). Other oleaginous seeds are also used for biodiesel production like soybean, canola, and cotton. This study aimed to use blends of castor oil with cotton, canola and soybean oils in order to optimize the production of second generation biodiesel. The use of these blends could reduce the cost of production, and produce second generation biodiesel that fulfill the Brazilian's specifications. Biodiesel was produced from binary mixtures of vegetable oils in different mass ratios by reaction of alkaline transesterification by homogeneous catalyst using methanol and ethanol as alcohol. The mass ratio methanol/catalyst/oil (% w/w) were 20/0,6/100 and ethanol/catalyst/oil (% w/w) were 43/0,6/100. The analysis of the conversion reaction was carried out using the technique of Nuclear Magnetic Resonance of Hydrogen protons ($^1\text{H-NMR}$). The physicochemical characterizations were performed according to ABNT, NBR, ASTM and CEN standards. As the analysis of characterization, all specifications biodiesels of pure oils and blends comply with the requirements of the limits allowed by ANP. The best result was obtained for blends of castor and cotton oils (20:80) to the methanolysis reaction parameters: temperature 60 °C and reaction time of 40 minutes and the same proportion to the ethanolysis: 60 °C for 5 minutes. As for castor: soybean and castor; canola was the best optimization in the ratio (30:70) for the route in the methyl reaction parameters: temperature of 25 °C and reaction time of 40 minutes and the best ethylic route result was in the ratio (20:80) with the parameters: temperature 60 °C for 5 minutes. The results indicated that binary blends of vegetable oils may be an alternative to use less edible raw material for biodiesel production.

Keyword: Biodiesel Oil, Second Generation, Oil Blends, Conversion by NMR.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1---	Matérias primas utilizadas na produção do biodiesel no Brasil. (Fonte: ANP).....	25
Figura 2---	Reação de esterificação de ácidos graxos.....	26
Figura 3---	Reação de transesterificação para formação de biodiesel.....	27
Figura 4---	Reação de transesterificação por rota metálica	30
Figura 5---	Espectro de RMN ¹ H de uma reação de transesterificação do óleo de soja. (KNOTHE, 2000).....	30
Figura 6---	Análise de determinação de cor: (A) Foto do aparelho Orbego Hellige; (B) foto da cubetas + equipamento e (C) equipamento pronto para fazer a análise.....	37
Figura 7---	Foto do Refratômetro - Modelo A.KRUSS OPTRONICS.....	39
Figura 8---	Fluxograma para as matérias primas.....	41
Figura 9---	Fluxograma para a produção do biodiesel.....	44
Figura 10---	Monitoramento da reação de transesterificação do óleo de mamona. (LÓPEZ <i>et al.</i> , 2011).....	46
Figura 11---	Foto tirada do equipamento Rancimat 873 em pleno funcionamento.....	48
Figura 12---	Foto do densímetro digital Anton Paar DMA 4500.....	49

Figura 13---	Análise de viscosidade cinemática: (A) foto do Viscosímetro automático Tamson TV 2000/AKV, (B) capilar imerso no banho a 40 °C e (C) amostra de óleo no capilar.....	49
Figura 14---	Foto do aparelho utilizado na análise do índice de acidez (Titrino plus 848 – METROHM).....	51
Figura 15---	Foto do equipamento (Ponto de Fulgor Automático Pensky-Martens FP93 5G2) em Funcionamento.....	52
Figura 16---	Equipamento de análise de umidade por Karl Fischer coloumétrico.....	53
Figura 17---	Estrutura molecular dos principais ácidos graxos: (A) oléico, (B) ricinoléico e (C) linoléico.....	56
Figura 18---	Espectro de RMN ¹ H (500 MHz) do biodiesel produzido a partir da mistura de óleos (30% de mamona com 70% de soja) com uma conversão de 99,8%.....	61
Figura 19---	Espectro de RMN ¹ H (500 MHz) do biodiesel produzido a partir da mistura de óleos (20% de mamona com 80% de algodão) com conversão de 99,7%.....	62
Figura 20---	Espectro de RMN ¹ H (500 MHz) do biodiesel produzido por via etílica da mistura binária (40% de mamona com 60% de canola) com uma conversão de 98,6%.....	63
Figura 21---	Gráfico de Estabilidade à oxidação do biodiesel (metílico e etílico) <i>versus</i> Concentração mássica (%) do óleo comestível na mistura binária com o óleo de mamona: (I) Mistura (mamona:algodão), (II) Mistura (mamona:canola) e (III) (mamona:soja).....	65

- Figura 22--- Gráfico de Índice de iodo do biodiesel (metílico e etílico) *versus* Concentração mássica (%) do óleo comestível na mistura binária com o óleo de mamona: (I) mistura (mamona:algodão), (II) mistura (mamona:canola) e (III) (mamona:soja)..... 70
- Figura 23--- Gráfico de Viscosidade cinemática de biodiesel (mm^2/s) *versus* Concentração mássica (%) do óleo comestível na mistura binária com o óleo de mamona: (I) *blend* de óleo de mamona com óleo de algodão, (II) *blend* de óleo de mamona com óleo de canola e (III) o *blend* com o óleo de soja..... 70
- Figura 24--- Gráfico de Massa específica de biodiesel (Kg/m^3) *versus* Concentração mássica (%) do óleo comestível na mistura binária com o óleo de mamona: (I) mistura (mamona:algodão), (II) mistura (mamona:canola) e (III) (mamona:soja)..... 71

LISTA DE TABELAS

Tabela 1---	Plantas oleaginosas disponíveis para a produção de biodiesel no Brasil.....	25
Tabela 2---	Composição dos ácidos graxos dos óleos vegetais utilizado neste trabalho.....	55
Tabela 3---	Valores da determinação de cor, índices de acidez, umidade e matéria volátil e índice de refração para os óleos comestíveis (algodão, canola e soja) e óleos de segunda geração (mamona).....	56
Tabela 4---	Valores de viscosidade cinemática e massa específica das amostras de óleos utilizados como matéria prima neste trabalho.....	58
Tabela 5---	Propriedades do biodiesel metílico e etílico produzido com óleo puro.....	59
Tabela 6---	Valores das conversões a ésteres produzidos na reação de transesterificação usando metanol e etanol como álcool transesterificante.....	60
Tabela 7---	Valores de determinação de cor (ASTM) e índice de refração dos biodieseis sintetizados através da rota metflica e etflica.....	64
Tabela 8---	Valores da estabilidade à oxidação a 110 °C dos biodieseis sintetizados por rota metflica e etflica.....	66
Tabela 9---	Valores dos biodieseis produzidos através da rota metflica das seguintes caracterizações: (A) viscosidade cinemática a 40 °C (mm^2/s), (B) massa específica a 20 °C (Kg/m^3) e (C) do índice de iodo ($\text{g}/100\text{g}$).....	67
Tabela 10--	Valores dos biodieseis produzidos através da rota etflica das seguintes caracterizações: (A) viscosidade cinemática a 40 °C (mm^2/s), (B) massa específica a 20 °C (Kg/m^3) e (C) do índice de iodo ($\text{g}/100\text{g}$).....	69

Tabela 11--	Valores do índice de acidez dos ésteres metílicos e etílicos produzidos com as misturas de óleos vegetais.....	72
Tabela 12--	Valores do ponto de fulgor dos ésteres produzidos com as misturas de óleos vegetais.....	74
Tabela 13--	Valores de teor de água nos biodieseis produzidos através da reação de transesterificação por rota metílica e etílica.....	76
Tabela 14--	Características das principais propriedades dos ésteres metílicos em diferentes parâmetros reacionais otimizados neste trabalho.....	77
Tabela 15--	Características das principais propriedades dos ésteres etílicos otimizados com os parâmetros: temperatura (60 °C) e tempo de reação de 5 minutos.....	78

LISTA DE ABREVEATURAS E SIGLAS

$\%C_{EE}$	Conversão em porcentagem dos ésteres etílicos
$\%C_{ME}$	Conversão em porcentagem dos ésteres metílicos
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
A_{EM}	Área do pico correspondente aos prótons de hidrogênio dos ésteres metílicos
Alg.	Óleo de Algodão
ANP	Agencia Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustível
AOCS	American Oil Chemists' Society
ASTM	American Society of Testing and Materials
A_{TAG}	Área dos picos correspondente aos prótons de hidrogênio do gliceril metilênicos
$A_{\alpha-CH_2}$	Área dos picos correspondente aos prótons de hidrogênio metilênicos
Can.	Óleo de Canola
CEN	Comité Européen de Normalisation (Norma Européia)
CENAUREMN	Centro Nordeste de Aplicação e Uso da Ressonância Magnética Nuclear
CG	Cromatografia Gasosa
EN	Norma da União Européia
Espec.	Específica
Especif.	Especificação

Estab.	Estabilidade
FID	Detector de Ionização de Chama
Iac	Índice de acidez
I _{TAG}	Integração dos picos correspondente aos prótons dos hidrogênios do gliceril metilênico
I _{TAG+EE}	Integração dos picos correspondente aos prótons dos hidrogênios da etoxila e do gliceril metilênico
LARBIO	Laboratório de Referências em Biocombustível Prof. Expedito José de Sá Parente
Mam.	Óleo de Mamona
NBR	Norma Brasileira
NUTEC	Fundação Núcleo de Tecnologia Industrial do Ceará
PNPB	Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
UFC	Universidade Federal do Ceará
Umid.	Umidade

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	18
2.	OBJETIVOS	21
3.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	22
3.1.	Biodiesel	23
3.2.	Matéria prima	24
3.2.1.	<i>Óleos vegetais</i>	25
3.3.	Obtenção do biodiesel	26
3.4.	Estudo cinético	27
3.5.	Purificação do biodiesel	28
3.6.	Caracterização do biodiesel	28
3.6.1.	<i>Conversão por RMN</i>	28
3.6.2.	<i>Determinação de cor (ASTM)</i>	30
3.6.3.	<i>Índice de refração</i>	30
3.6.4.	<i>Estabilidade à oxidação</i>	31
3.6.5.	<i>Viscosidade cinemática</i>	31
3.6.6.	<i>Massa específica</i>	32
3.6.7.	<i>Índice de iodo</i>	32
3.6.8.	<i>Índice de acidez</i>	32
3.6.9.	<i>Ponto de fulgor</i>	33
3.6.10.	<i>Teor de água</i>	33
4.	MATERIAIS E MÉTODOS	34
4.1.	Matéria prima	35
4.2.	Solventes e reagentes	35
4.3.	Caracterização da matéria prima	35
4.3.1.	<i>Determinação dos ácidos graxos</i>	36
4.3.2.	<i>Análises físico-químicas das matérias primas</i>	37
4.3.3.	<i>Tratamento do óleo de mamona</i>	40
4.3.4.	<i>Produção de biodiesel</i>	41
4.4.	Caracterização do biodiesel sintetizado	44

4.4.1.	<i>Determinação de ésteres por RMN</i>	45
4.4.2.	<i>Determinação de cor (ASTM)</i>	47
4.4.3.	<i>Índice de refração</i>	47
4.4.4.	<i>Estabilidade à oxidação</i>	48
4.4.5.	<i>Massa específica</i>	48
4.4.6.	<i>Viscosidade cinemática</i>	49
4.4.7.	<i>Índice de iodo</i>	50
4.4.8.	<i>Índice de acidez</i>	50
4.4.9.	<i>Ponto de fulgor</i>	51
4.4.10.	<i>Teor de água</i>	52
5.	RESULTADOS E DISCUSSÕES _____	54
5.1.	Matéria prima	55
5.1.1.	<i>Análise cromatográfica dos ácidos graxos</i>	55
5.1.2.	<i>Caracterização da matéria prima</i>	56
5.2.	Biodiesel	58
5.2.1.	<i>Propriedades do biodiesel a partir dos óleos vegetais puros</i>	58
5.2.2.	<i>Análise de RMN dos ésteres</i>	59
5.2.3.	<i>Caracterização dos biodieseis</i>	63
5.2.3.1.	<i>Determinação de cor (ASTM) e índice de refração</i>	63
5.2.3.2.	<i>Estabilidade à oxidação</i>	65
5.2.3.3.	<i>Viscosidade, Massa específica e Índice de iodo</i>	67
5.2.3.4.	<i>Índice de acidez</i>	71
5.2.3.5.	<i>Ponto de fulgor</i>	73
5.2.3.6.	<i>Teor de água</i>	75
5.2.4.	<i>Propriedades dos biodieseis dos blends otimizados</i>	77
6.	CONSIDERAÇÕES FINAIS _____	80
	REFERÊNCIAS _____	82
	APÊNDICES _____	88

INTRODUÇÃO

1. INTRODUÇÃO

A maior parte de toda a energia consumida no mundo provém dos combustíveis fósseis, tais como: petróleo, carvão mineral e gás natural. Porém estas fontes são consideradas não renováveis (MOURA *et al.*, 2007). O óleo diesel é um combustível proveniente do petróleo que apresenta grande demanda mundial, principalmente no transporte doméstico e industrial. Há diversos problemas ambientais associado a este combustível, como: chuva ácida proveniente do enxofre (SO_x) e o efeito estufa que é decorrente dos gases emitidos na sua combustão, como o CO e CO₂ (JUNIOR *et al.*, 2008). Neste contexto, os óleos vegetais aparecem como uma alternativa para substituir, parcial ou totalmente, o óleo diesel em motores de ignição por compressão (FERRARI *et al.*, 2005).

Os óleos vegetais não podem ser utilizados “*in natura*” como combustíveis, pois apresenta vários problemas nos motores, tais como: acúmulo de material no bico de injeção, a queima é incompleta, o rendimento de potência é baixo, além de forma depósitos na câmara de combustão (MOURA *et al.*, 2007; RAMOS *et al.*, 2000).

A redução da viscosidade dos óleos vegetais para uso como biocombustível em motores de combustão interna pode ser realizada através de diferentes alternativas tecnológicas. Os processos mais utilizados são: diluição, microemulsão com metanol ou etanol, craqueamento catalítico, reação de transesterificação e esterificação com alcoóis de cadeia curta (HERRERA, 1995). Dentre essas alternativas, a reação de transesterificação tem sido a mais usada no mundo como também no Brasil, visto que este processo é relativamente simples. O biodiesel formado possui propriedades físico-químicas semelhantes às do petrodiesel, porém com algumas vantagens, tais como, livre de compostos aromáticos e enxofre; alto número de cetano; maior teor médio de oxigênio; maior ponto de fulgor; caráter não tóxico e biodegradável, além de ser proveniente de fontes renováveis (MOURA *et al.*, 2007; FERRARI *et al.*, 2005). O biodiesel é definido como sendo um mono-alquil éster de ácido graxos, derivados de fontes renováveis como óleos vegetais ou gordura animal (RAMOS *et al.*, 2000).

O Brasil ocupa uma posição de destaque no desenvolvimento e uso de fontes renováveis de energia devido a sua grande extensão territorial, variação climática e alternativa, visto que todo território nacional é propício para o cultivo de oleaginosas (CAMPO, 2003).

A maior parte do biodiesel produzido no Brasil é derivado dos óleos que são usados no setor alimentícios, principalmente o óleo de soja, devido a sua disponibilidade no mercado (FERRARI *et al.*, 2005; SOUZA *et al.*, 2005). Entretanto, existem no mercado brasileiro, óleos vegetais que não são adequados para o consumo humano, estes óleos são chamados de segunda geração e podem ser utilizados para a obtenção de biodiesel (TAVARES, 2009; EMERGING MARKETS ONLINE, 2008).

O óleo de mamona possui composição química atípica, quando comparada com a maioria dos outros óleos vegetais, pois este óleo apresenta em torno de 90% de ácido ricinoléico na sua composição, que é um ácido graxo hidroxilado pouco freqüente nos óleos vegetais (AZEVEDO, 2001). O óleo de mamona é nocivo à saúde humana e não pode ser consumido como alimento. O biodiesel sintetizado a partir deste tipo de óleo possui densidade e viscosidade elevadas, ficando fora das especificações da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustível (ANP). Entretanto possuem características excelentes, como por exemplo a estabilidade à oxidação (SUAREZ *et al.*, 2009; RAMOS *et al.*, 2000).

O alto custo do biodiesel ainda o torna pouco competitivo comercialmente, e este custo é devido, principalmente, aos preços da matéria prima, que representa a maior contribuição no custo total do biodiesel. Nos últimos anos, o custo com a matéria prima aumentou bastante, devido o crescimento da demanda de óleo no setor alimentício ocasionada pelo aumento populacional e pela “concorrência” no consumo de óleo pelas usinas produtoras de biodiesel (ATADASHI *et al.*, 2010; MA & HANNA, 1999).

Uma alternativa para diminuir o custo de produção do biodiesel é utilizar misturas de óleos vegetais com óleos que não são utilizados no setor alimentício. Desta forma, podendo obter um biodiesel com menor custo de produção, atendendo as especificações da ANP e que possa diminuir assim a utilização de óleos vegetais usados para o consumo humano como alimento. Com o intuito de amenizar a falta de matérias primas de qualidade que possa ser utilizada na síntese de biodiesel e também para viabilizar o cumprimento da meta governamental exposta no Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB), faz-se necessário a utilização de “*blends*” (misturas) de óleos de segunda geração com óleos comestíveis.

2. OBJETIVOS

Objetivo Geral

O principal ponto a ser abordado neste trabalho é a otimização do processo de produção de biodiesel utilizando óleo de segunda geração, óleo de mamona (*Ricinus communis*), em misturas com os óleos vegetais comestíveis com o intuito de adequar propriedades, como a viscosidade e a densidade do biodiesel produzido com o óleo de mamona, as especificações da ANP. Assim diminuir a demanda dos óleos que são utilizados no setor alimentício para o setor energético, formando um biodiesel mais atrativo economicamente.

Objetivos Específicos

- Avaliação da disponibilidade e facilidade do uso de diversos tipos de biomassa, como matérias primas para produção de biocombustível com “*blends*” de óleos;
- Caracterização e pré-tratamento das matérias primas a serem utilizados;
- Promover misturas binárias “*blends*” com o óleo de mamona e os óleos usados no setor alimentício.
- Produzir biodiesel via rota metflica e etflica utilizando os “*blends*” formados.
- Avaliar a qualidade das amostras de biodiesel metflicos e etflicos produzidos com óleos vegetais puros e em misturas.

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Biodiesel

Há muito tempo já se considerava a possibilidade da utilização de combustível de origem vegetal e animal. O Rudolph Diesel foi o primeiro visionário a utilizar o combustível de origem vegetal, o óleo de amendoim *in natura*, para demonstrar o funcionamento de seu motor de ignição por compressão em uma feira em Paris em 1898 (TEIXEIRA & TAOUIL, 2010). Entretanto, o uso direto do óleo vegetal e animal foi superado pelo uso de óleo diesel derivado do petróleo, tanto por fatores técnicos quanto econômicos (QUINTELLA *et al.*, 2009).

A reação de transesterificação mostra-se como uma opção para melhorar os aspectos técnicos dos óleos vegetais e/ou gordura animal como combustível, sendo um processo simples de obtenção, cujo produto é denominado de biodiesel, tendo características similares ao óleo diesel mineral sem a necessidade de adaptação nos motores do ciclo diesel (FROEHNER *et al.*, 2007).

O precursor do biodiesel no Brasil foi o Engenheiro químico e professor da Universidade Federal do Ceará, Expedito José de Sá Parente. Ele iniciou em 1977 o processo de obtenção de um novo combustível que soava promissor naqueles tempos de crise mundial de petróleo (PARENTE, 2003).

No Brasil, a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), através da lei nº 11.097 de 13 de janeiro de 2005, definiu o biodiesel como sendo um “combustível para motores a combustão interna com ignição por compressão, renovável e biodegradável, derivado de óleos vegetais ou gordura animal, com intuito de substituir parcial ou totalmente o óleo diesel mineral”.

Do ponto de vista ambiental o biodiesel é fundamental para a redução das emissões de gases poluentes, contribuindo para diminuir a incidência de substâncias cancerígenas e doenças respiratórias provocadas pelo crescente consumo de combustíveis fósseis, como também o acúmulo de gases responsáveis pelo efeito estufa na atmosfera (ATADASHI *et al.*, 2010; BASHA *et al.*, 2009).

O Brasil é um dos maiores incentivador da produção do biocombustível em larga escala, defendendo a tese de que pode ser uma alternativa ambientalmente viável de substituir, parcial ou totalmente, os combustíveis fósseis, pois já possui o etanol como um exemplo (SUAREZ *et al.*, 2009).

3.2. Matéria prima

Diversas são as matérias primas disponíveis para a produção de biocombustíveis a partir de fontes ricas em triglicerídeos e seus derivados. Entre elas, podem ser citados os óleos vegetais, as gorduras animais e diversos resíduos domésticos e industriais. Das quais não devem comprometer a qualidade final do produto, ou seja, as características dos ésteres formados devem atender às especificações dos órgãos reguladores (NETO *et al.*, 2011). De uma forma geral, ésteres alquílicos de ácidos graxos podem ser produzidos a partir de qualquer tipo de óleo vegetal; porém, nem todo óleo vegetal deve ser utilizado como matéria prima para a produção de biodiesel. Portanto, ao se pensar em propor uma fonte de oleaginosa, deve-se ter a clareza do atendimento a três aspectos fundamentais:

I - As viabilidades técnica e econômica para a produção agrícola da oleaginosa ou da gordura em escala suficiente para atender a demanda.

II - As viabilidades técnica e econômica para a extração do óleo e transformá-lo em biodiesel.

III - As garantias de que a qualidade do biocombustível produzido será compatível com o seu uso em motores veiculares ou estacionários.

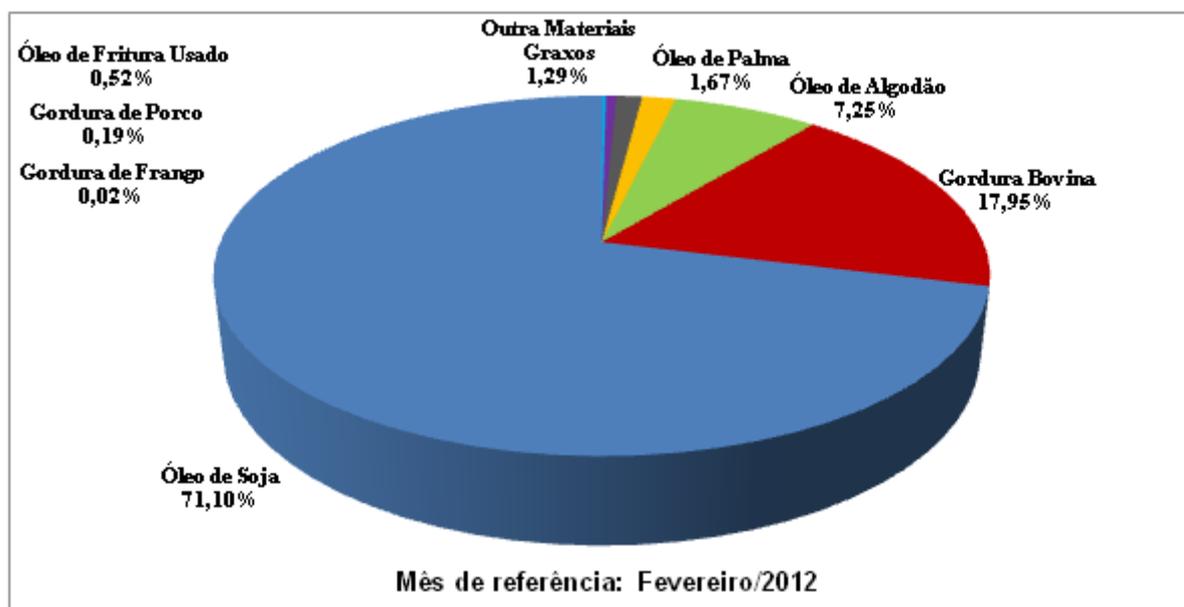
Se um desses três aspectos não for contemplado adequadamente, a fonte oleaginosa em questão não deverá ser considerada adequada para a produção de biodiesel (SUAREZ *et al.*, 2009).

Deve-se ainda destacar que a inserção do biodiesel na matriz energética nacional representa um poderoso elemento de sinergia para com o agronegócio da cana na produção de etanol, cujo efeito será extremamente benéfico para a economia nacional (CAMPO, 2003). Nesse contexto, o Brasil se encontra em uma condição que país algum jamais esteve na história do mundo globalizado em termos ambientais.

3.2.1. Óleos vegetais

O óleo vegetal é a gordura das plantas que é constituída, principalmente, por triglicerídeos. A maior parte do biodiesel atualmente produzido no Brasil e no mundo é providos pelos óleos vegetais. Principalmente o óleo de soja, como mostra o gráfico da Figura 1, considerada a rainha das leguminosas, dispõe de uma oferta muito grande no mercado nacional, pois quase 90% de todos os óleos vegetais produzido no Brasil provêm dessa leguminosa (FERRARI *et al.*, 2005). O óleo de soja surgiu no mercado como um resíduo do processo do farelo, atualmente, tornou-se um dos óleos mais disponível, tanto no setor alimentício quanto no energético (SALLET & ALVIM, 2011).

Figura 1 - Matérias primas utilizadas na produção do biodiesel no Brasil. (Fonte: ANP)



O tipo de óleo a ser utilizado na produção do biodiesel depende de fatores geográficos e de demandas de mercado, pois cada região produz um determinado tipo de óleo (Tabela 1), segundo sua aptidão (FROEHNER *et al.*, 2007).

Tabela 1 – Plantas oleaginosas disponíveis para a produção de biodiesel no Brasil.

Região	Óleos Vegetais
Norte	Babaçu, Dendê, Soja
Nordeste	Mamona, Algodão, Dendê, Pinhão-Manso, Soja, Milho
Centro-Oeste	Soja, Girassol, Mamona, Milho
Sudeste	Soja, Milho, Girassol, Algodão, Mamona, Pinhão-Manso
Sul	Soja, Milho, Canola, Girassol, Algodão

Fonte: Parente (2003)

Todo o estudo econômico publicados até então, disseram que o biodiesel produzido a partir de óleos vegetais refinados de grau alimentício, não apresenta viabilidade econômica em relação ao óleo diesel. Uma das principais razões para este fato é o preço relativamente alto da matéria prima oleaginosa, que corresponde de 70 a 85% do custo total de produção do biodiesel, mesmo quando o mais barato dos óleos é utilizado (KNOTHE *et al.*, 2006).

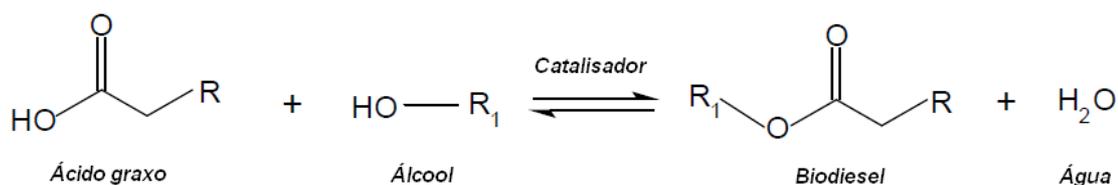
Uma das alternativas é o uso das oleaginosas de segunda geração, no caso o óleo de mamona, pois é uma planta de fácil cultivo, resistente à seca e se adapta bem a regiões com elevada radiação solar, possui baixo custo de produção e é de fácil manejo, sendo uma das poucas opções para o semi-árido do nordeste brasileiro. Com isso, o incentivo do governo para a mamona origina-se, principalmente, da intenção de incluir sócio-economicamente o agricultor familiar do semi-árido através da cadeia produtiva do biodiesel (SANTANA, 2008).

3.3. Obtenção do biodiesel

Há vários métodos para obtenção de biodiesel, tais como: craqueamento catalítico, a reação transesterificação e outros (diluição, microemulsão com metanol ou etanol) com o intuito de reduzir a alta viscosidade que óleos vegetais possuem. Com isso, permitir o seu uso em motores de ignição por compressão (ciclo diesel) sem problemas e que não haja necessidade de adaptação nos motores (MOURA *et al.*, 2007).

Outra proposta para transformar matérias primas com altos teores de ácidos graxos livre em biodiesel é a utilização da reação de esterificação na qual utiliza estes ácidos graxos em mistura com álcool de cadeia curta (metanol ou etanol) na presença de um catalisador ácido, normalmente ácidos inorgânicos (SUAREZ *et al.*, 2009) como também há trabalhos que utilizam catalisadores heterogêneos, tais como: magnésio, zircônio, estrôncio e sulfatos (LIMA *et al.*, 2012; ZATTA *et al.*, 2012). Esta reação está representada na Figura 2.

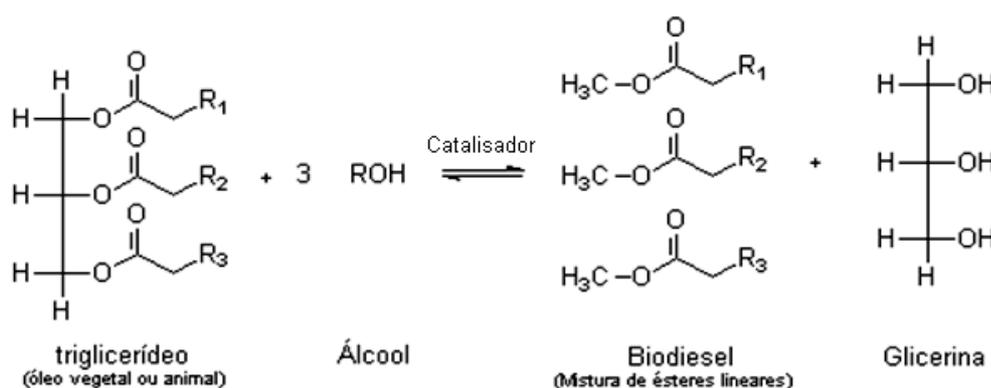
Figura 2 - Reação de esterificação de ácidos graxos.



A reação de pirólise ou mesmo craqueamento térmico, consiste no processo de quebra das cadeias carbônicas dos triglicerídeos de origem animal e/ou vegetal pelo aumento da temperatura do sistema (350 à 450 °C), resultando em uma mistura de compostos constituída, em sua maioria, por hidrocarbonetos lineares (SANTOS *et al.*, 2009).

A principal tecnologia para síntese de biodiesel no Brasil e no mundo é proveniente da reação de transesterificação (ou alcoólise) alcalina homogênea de oleaginosas. Nesse tipo de reação, a matéria prima, que é composta basicamente de tri-ésteres da glicerina com ácidos graxos, é misturada ao álcool de cadeia curta (metanol ou etanol) na presença do catalisador básico (ENWEREMADU & MBARAWA, 2009; GERIS *et al.*, 2007). Formando-se, então, os ésteres metílicos ou etílicos e o subproduto a glicerina, conforme está ilustrado na Figura 3.

Figura 3 – Reação de transesterificação para formação de biodiesel.



3.4. Estudo cinético

O acompanhamento da conversão dos triglicerídeos a biodiesel ao longo do tempo na reação é de fundamental importância para a obtenção da cinética da reação e é necessário para o estudo de otimização do processo de produção do biodiesel (BATTISTI *et al.*, 2009).

Há muito tempo vários pesquisadores vêm estudando a cinética de reação para o biodiesel, porém um estudo recente, destaca-se o do Sivakumar *et al.*, (2012) que investigou a produção de biodiesel a partir de matéria prima não comestível (biodiesel de segunda geração), como o óleo de *Ceiba pentandra*, com o intuito de propor um modelo cinético da reação de transesterificação homogênea, no qual sugeriu que esta reação segue uma cinética

de primeira ordem, como sendo uma função da concentração do óleo (triglicerídeos [TG]) e a temperatura de reação (Equação 1).

$$-\text{Ln} \left(\frac{[\text{TG}]}{[\text{TGO}]} \right) = \mathbf{k} \times \mathbf{t} \quad (1)$$

Onde TGO é a concentração de triglicerídeo no início da reação (tempo, $t = 0$) e TG é a concentração de triglicerídeo no final (tempo, $t = t$). Já o k é a constante de velocidade da reação.

3.5. Purificação do biodiesel

A purificação e a separação eficientes são importantes para a estabilidade do biodiesel. Após a reação de transesterificação, o biodiesel é colocado em um funil de decantação, onde os produtos se separam em duas fases imiscíveis: a superior contém em sua maioria a mistura de ésteres alquílicos de ácidos graxos com resquícios de contaminantes: glicerol, álcool, catalisador básico e uma pequena concentração de tri, di e monoacilgliceróis. Já a fase inferior composta de glicerol e uma maior concentração dos contaminantes dos ésteres (NETO *et al.*, 2011).

Então é importante a remoção das impurezas da fase éster, pois estes contaminantes permanecem, causando problemas no armazenamento do biocombustível e na sua atuação no motor. Há várias técnicas de purificação, mas as principais são: por lavagem e por adsorventes. A técnica usualmente utilizada na indústria é a de lavagem com 10% de água (ATADASHI *et al.*, 2011; KNOTHE *et al.*, 2006).

3.6. Caracterização do biodiesel

3.6.1. Conversão por RMN

Certos elementos químicos, como o hidrogênio, apresentam núcleo que giram em torno de um eixo como se fossem ímãs. Tais compostos quando são submetidos a um campo magnético muito forte e simultaneamente se irradia o composto com energia eletromagnética, quando a frequência de rotação do campo magnético é igual a frequência de movimento do núcleo é denominado de ressonância magnética, e podem absorver ou emitir energia pelo

núcleo. A radiação utilizada no espectrômetro de RMN possui comprimento de onda altíssimo (da ordem de metros) e baixa energia (da ordem de 10^{-6} kcal/mol). A absorção desta radiação pelos núcleos desses elementos é quantizada e produz um espectro característico. Esta absorção não ocorre a menos que a frequência da radiação e a intensidade do campo magnético tenham valores bem definidos (DYER, 1969).

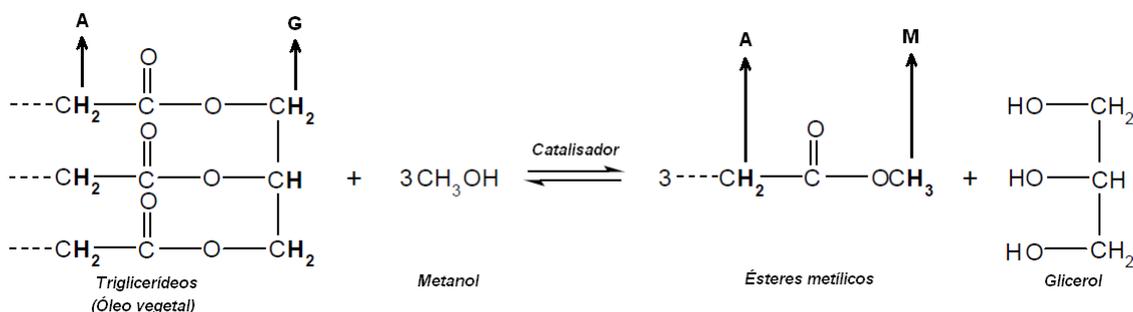
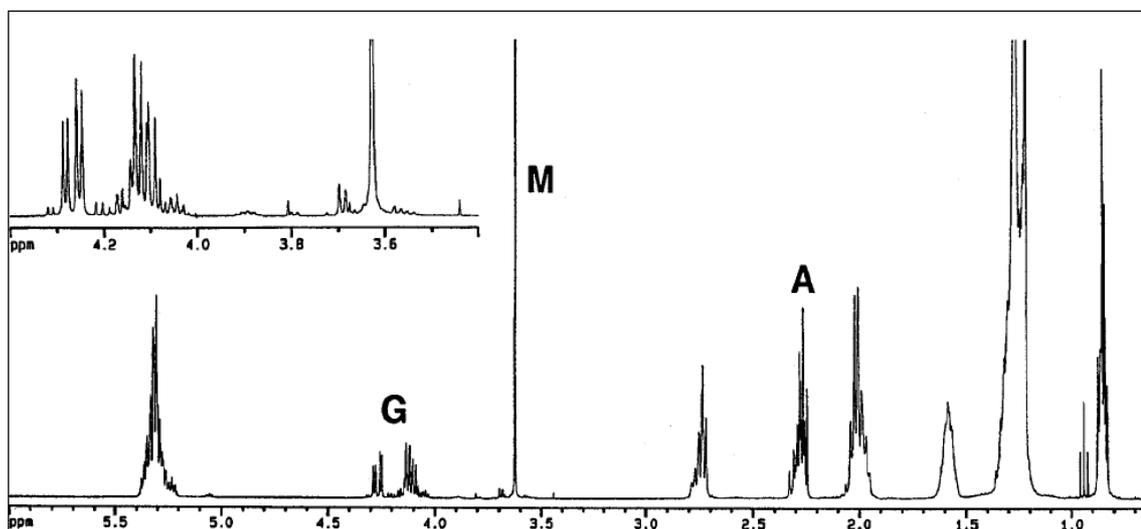
A técnica espectrométrica de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN- ^1H) para quantificação da conversão do óleo em biodiesel vêm sendo desenvolvida. Segundo o Gelbard *et al.* (1995), o primeiro a utilizar a espectroscopia de RMN - ^1H para calcular o rendimento da reação de transesterificação via metílica (Figura 4), o rendimento da reação é calculado através da utilização dos prótons do grupo metilênicos adjacente à porção éster de triacilglicerídeos e os prótons da metoxila do éster metílico produzido (Equação 2).

$$\%C_{ME} = \left(\frac{2 A_{EM}}{3 A_{\alpha-CH_2}} \right) \times 100 \quad (2)$$

Onde $\%C_{ME}$ é a conversão dos triglicerídeos nos ésteres metílicos, A_{EM} é o valor da integração dos prótons dos ésteres metílicos (**M** na Figura 5) e $A_{\alpha-CH_2}$ é o valor da integração dos prótons metilênicos (**A** na Figura 5). Os fatores 2 e 3 derivam do fato de que o carbonos metilênicos possuem dois prótons e a metoxila possui três prótons de hidrogênio ligados a ela.

O Knothe (2000), também utilizou a RMN - ^1H para monitorar a conversão no biodiesel de acordo com a Equação 3, usando o valor da integração do pico dos prótons metílicos do ésteres; 3,6 a 3,7 ppm, representado pela letra **M** na Figura 5, que corresponde a metoxila, e é comparado com a área dos picos dos prótons correspondentes a porção glicerol (4,1-4,3 ppm que está representado pela letra **G** na Figura 5) dos triglicerídeos.

$$\%C_{ME} = \left[\frac{5 A_{EM}}{(5 A_{EM} + 9 A_{TAG})} \right] \times 100 \quad (3)$$

Figura 4 - Reação de transesterificação por rota metílica.**Figura 5** - Espectro de RMN ^1H de uma reação de transesterificação do óleo de soja. (KNOTHE, 2000)

3.6.2. Determinação de cor (ASTM)

Esta análise é para comparar a coloração dos diferentes combustíveis sintetizado seguindo um padrão ASTM, no qual cada cor recebe uma numeração específica, sendo que quanto mais escuro, maior será o valor da amostra. Esta análise serve para saber se o mesmo não oxidou no processo, na purificação ou na armazenagem, pois quando oxida o biodiesel fica mais escuro (FERNANDES, 2011).

3.6.3. Índice de refração

O índice de refração é uma característica para cada tipo de amostra, dentro de certos limites. Esta análise está relacionada com o comprimento da cadeia e com o grau de

insaturação das ligações, mas também pode ser afetado por outros fatores, tais como: teor de ácidos graxos livres, oxidação, peróxidos e diversos outros componentes (FERNANDES, 2011; PEREIRA, 2007).

3.6.4. Estabilidade à oxidação

O biodiesel por ser um combustível derivado de óleos e gorduras também está sujeito a oxidação, tais fatores, como: longos tempos de armazenamento, exposição ao calor e ao ar, presença de traços de metais e insaturações podem favorecer processos oxidativos e afetar a qualidade do biocombustível (KNOTHE, 2007).

A estabilidade à oxidação do biodiesel depende notadamente das proporções diferentes de ácidos graxos saturados e insaturados presentes nos óleos e gorduras vegetais utilizados na reação transesterificação. Os ácidos graxos saturados são mais estáveis que os insaturados, a presença de insaturações favorecem o processos de degradação oxidativa (KNOTHE, 2005, EYCHENNE *et al.*, 1998).

A Norma Européia EN 14112 estabelece que a estabilidade oxidativa do biodiesel seja determinada pelo método do Rancimat a uma temperatura de 110 °C, com a exigência de um tempo mínimo de análise de 6 horas para o aparecimento dos produtos primários de oxidação.

3.6.5. Viscosidade cinemática

A viscosidade é definida como sendo a resistência de um líquido associada ao deslocamento ou escoamento sobre uma outra porção deste mesmo material. (KNOTHE *et al.*, 2006). A viscosidade cinemática é a resistência da vazão de um líquido sob a ação da gravidade. Essa propriedade no biodiesel aumenta com o aumento do comprimento da cadeia carbônica e com o grau de saturação (KNOTHE, 2005) e tem influencia no processo de queima na câmara de combustão dos motores. A alta viscosidade ocasiona queima incompleta do biodiesel, devido a diminuição da eficiência de atomização na câmara de combustão, ocasionando a deposição de resíduos nas partes internas (LÔBO *et al.*, 2009).

3.6.6. *Massa específica*

A massa específica, neste trabalho considera-se igual a densidade, é uma propriedade importante e está diretamente ligada com a estrutura molecular da amostra de biodiesel. Quanto maior o comprimento da cadeia carbônica do alquiléster, maior será a densidade, no entanto, esse valor decrescerá quanto maior for o número de insaturações presentes na molécula, pois menor será a interação entre as moléculas (LÔBO *et al.*, 2009; KNOTHE *et al.*, 2006).

3.6.7. *Índice de iodo*

O índice de iodo é relativo ao número de insaturação do ácido graxo, sendo somente dependente da matéria prima (CUNHA, 2008; MORETTO & FETT, 1989). O número de insaturações não tem apenas efeito nos valores de densidade e de viscosidade dos biodieseis, mas também é de grande importância na estabilidade oxidativa dos biodieseis. O método baseia-se no tratamento da amostra com halogênios em excesso, que se adicionarão às duplas ligações. Os halogênios que não reagiram são então titulados com o tiosulfato de sódio e o resultado expresso como gramas de iodo que reagiram com as insaturações em 100 g de amostra (LÔBO *et al.*, 2009).

3.6.8. *Índice de acidez*

O índice de acidez é uma análise de qualidade de grande importância, pois determina a quantidade de ácido graxo livre na amostra e o grau de deterioração ao contato com o ar e a água. Esta análise efetuada na matéria prima permite calcular a quantidade necessária de catalisador que será necessário utilizar para que a reação de transesterificação seja completa (GOMES, 2006).

O índice de acidez é definido como o número de miligramas (mg) de hidróxido de potássio (KOH) necessárias para neutralizar um grama (g) da amostra (MORETTO & FETT, 1989).

3.6.9. *Ponto de fulgor*

O ponto de fulgor é uma característica indicativa de materiais voláteis na amostra a uma temperatura conhecida. Por definição é a menor temperatura necessária para que um combustível desprenda vapores ou gases inflamáveis suficientes para formar com o oxigênio do ar uma mistura inflamável quando em contato com uma chama (ADÃO *et al.*, 2008; KNOTHE *et al.*, 2006).

Logo, quanto maior o ponto de fulgor do combustível menos este apresenta perigo de explosão. Esta propriedade não exerce influência direta no funcionamento dos motores, no entanto está relacionada à inflamabilidade e serve como indicativo das precauções que devem ser tomadas durante o manuseio, transporte e armazenagem do combustível (CUNHA, 2008).

3.6.10. *Teor de água*

A água, além de promover a hidrólise do biodiesel resultando em ácidos graxos livres, também está associada à proliferação de microorganismo, diminuição do calor de combustão, corrosão em tanques de estocagem com deposição de sedimentos e corrosão das peças metálicas do motor, logo é um parâmetro que deve ser controlado periodicamente (ATADASHI *et al.*, 2012; LÔBO *et al.*, 2009).

A especificação da ANP estabelece que o teor de água no biodiesel seja de no máximo 500 mg Kg^{-1} e que seja utilizada a norma da ASTM D 6304 na qual utiliza a metodologia do Karl Fischer Coulométrico.

MATERIAIS

E

MÉTODOS

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Matéria prima

Para a realização deste trabalho foram utilizados óleos vegetais refinados de soja (marca Soya), canola (marca Salada) e algodão (marca Cocentral) de grau alimentício que foram comprados na rede de supermercado de Fortaleza-Ce e o óleo de mamona que foi gentilmente cedido pelo Laboratório de Referências em Biocombustível Prof. Expedito José de Sá Parente da Fundação Núcleo de Tecnologia Industrial do Ceará (LARBIO - NUTEC).

4.2. Solventes e reagentes

Os reagentes que foram utilizados para a análise da matéria prima, produção do biodiesel e caracterização do mesmo, foram de alta pureza. Os reagentes utilizados foram (etanol absoluto anidro e hidróxido de sódio) da marca Dinâmica de grau P.A e (metanol, hidróxido de sódio, fenolftaleína, ciclohexano, hexano, solução de Wijs (iodo-cloro), ácido acético glacial, ácido clorídrico, tiosulfato de sódio, sulfato de sódio anidro, amido, iodeto de potássio) da marca Vetec de grau P.A. Os padrões cromatográficos de ésteres metílicos dos ácidos graxos da marca Sigma-Aldrich.

4.3. Caracterização da matéria prima

A caracterização da matéria prima foi realizada no Laboratório de Referências em Biocombustível Prof. Expedito José de Sá Parente da Fundação Núcleo de Tecnologia Industrial do Ceará (LARBIO - NUTEC).

Os óleos vegetais utilizados para a realização deste trabalho foram caracterizados de acordo com as seguintes propriedades:

- Determinação dos ácidos graxos através de perfil cromatográfico tanto qualitativo quanto quantitativo;
- Determinação de cor (ASTM);
- Índice de acidez;
- Índice de refração;

- Viscosidade cinemática a 40 °C;
- Densidade a 20 °C.

4.3.1. Determinação dos ácidos graxos

A caracterização composicional dos óleos utilizados como matéria prima foi realizada a partir da identificação e quantificação dos ácidos graxos por cromatografia gasosa. As análises foram realizadas em um cromatógrafo a gás da marca Thermo modelo Focus GC, equipado com um detector de ionização de chama (FID) e Coluna CARBOWAX – 20 M (30 m de comprimento, diâmetro interno de 0,25 mm e 0,25 µm de espessura do filme líquido). Para a realização da análise foi necessário um preparo da amostra que ocorreu da seguinte maneira: pesou-se cerca de 30 mg dos óleos vegetais em um tubo de centrifuga com tampa. Em seguida, para cada amostra, adicionou-se 3 mL de n-hexano, para solubilização. Depois, adicionou-se 4 mL de NaOH 0,5 M. Os tubos tampados foram levados a aquecimento em banho Maria a 70 °C, permanecendo nesta temperatura por 5 minutos. Esfriou-se os tubos em água corrente a temperatura ambiente (25 °C). Adicionou-se 5 mL da solução esterificante (10 g de NH₄Cl, 300 mL de metanol com 15 mL de H₂SO₄, homogeneizado.), agitou-se os tubos vigorosamente no vortex por 30 segundos. Aqueceu-se novamente os tubos a 70 °C por 5 minutos e esfriou a temperatura ambiente (25 °C). Colocou-se 4 mL de uma solução saturada de NaCl e agitou-se vigorosamente por 30 segundos com auxílio de um vortex. Adicionou-se 3 mL de n-hexano. Agitou-se novamente no vortex. Deixou-se em repouso até a separação das fases e coletou-se a fase superior para ser analisado no cromatógrafo em fase gasosa. O fluxo de gás na coluna foi de 1,0 mL/min; a temperatura do detector foi de 280 °C; temperatura utilizada no injetor foi de 250 °C; a temperatura no Forno 70 – 240 °C (rampa de aquecimento de 5 °C/min); fluxo do split foi de 50 mL/min; o gás de arraste utilizado foi o nitrogênio; o volume injetado para as análises foi de 2,0 µL. Os componentes graxos foram identificados pela comparação com os tempos de retenção dos ésteres metílicos padrões e a quantificação foi feita pela normalização das áreas.

O procedimento utilizado para análise de composição química dos óleos vegetais em cromatografia gasosa foi 056/IV do manual de métodos físico-químicos para análise de alimentos do Instituto Adolfo Lutz.

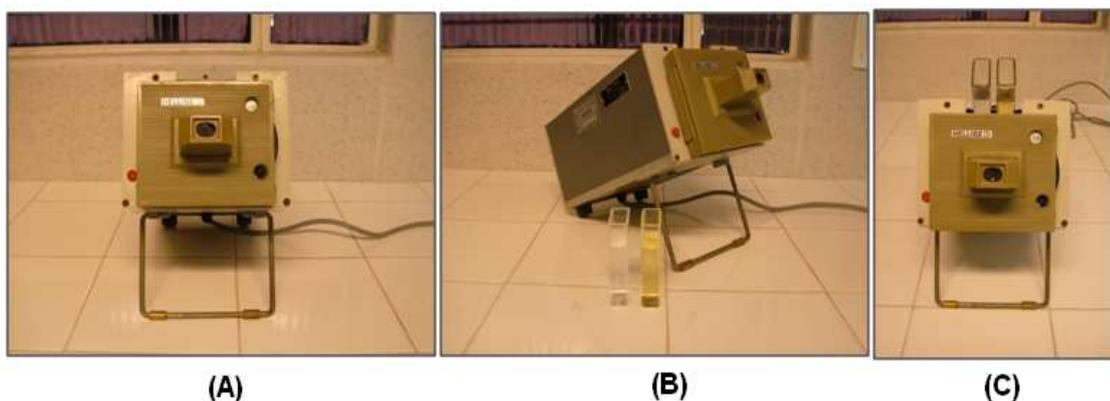
4.3.2. Análises físico-químicas das matérias primas

Determinação de cor (ASTM)

Esta análise tem como objetivo comparar a coloração das diversas matérias primas utilizada. Para cada cor, no equipamento, possui uma numeração específica, sendo que quanto mais escura, maior será o valor designado para a amostra. A escala do equipamento é de 0,5 a 5 com variação de 0,5. De acordo com a norma ABNT NBR 14483.

O equipamento utilizado para esta análise foi o Orbege Hellige (Figura 6).

Figura 6 – Análise de determinação de cor: (A) Foto do aparelho Orbege Hellige; (B) foto da cubetas + equipamento e (C) equipamento pronto para fazer a análise.



Procedimento para determinar de cor:

A metodologia necessita apenas de um colorímetro padrão para realizar a análise de cor com utilização de 2 cubetas, sendo uma para adicionar cerca de 20 mL da amostra e a outra cubeta utilizado para colocar água destilada que é utilizada como branco no critério comparativo. Observa-se então a coloração da amostra comparando-a com o padrão. Ajusta-se o colorímetro de modo a obter cores o mais similares possíveis. O resultado é dado por uma escala que varia de acordo com o ajuste utilizado.

Índice de acidez

Os óleos vegetais com índice de acidez elevado, não são recomendados para a reação de transesterificação, pois o rendimento a conversão a ésteres é baixo devido à reação paralela de saponificação.

O índice de acidez é definido como o número de miligramas (mg) de hidróxido de potássio (KOH) necessárias para neutralizar um grama (g) da amostra. O índice de acidez para os óleos vegetais foi determinado de acordo com o manual de métodos físico-químicos para análise de alimentos do Instituto Adolfo Lutz (AOCS Ca 5a – 40).

Procedimento para determinar o índice de acidez:

Pesou-se 2 g da amostra em um erlenmeyer de 125 mL. Adicionou-se 25 mL de uma mistura de éter e álcool etílico 2:1 (previamente neutralizada com NaOH $0,1\text{mol L}^{-1}$ na presença do indicador fenolftaleína de solução alcoólica de 1 %). Adicionou-se duas gotas do indicador fenolftaleína. A mistura presente no erlenmeyer foi titulada com uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) $0,1\text{mol L}^{-1}$ até o aparecimento da coloração rosa, a qual permaneceu por pelo menos 30 segundos. Esta análise foi realizada em triplicata.

Determinação da umidade e matéria volátil

O índice de umidade e matéria volátil para os óleos vegetais foi determinado de acordo com o 334/IV do manual de métodos físico-químicos para análise de alimentos para óleos e gorduras do Instituto Adolfo Lutz.

Procedimento para determinar umidade e matéria volátil:

Pesou-se 5,0 g do óleo vegetal em cápsula de porcelana (50 ml). Aqueceu-se a amostra durante 2 horas em estufa a $105\text{ }^{\circ}\text{C}$. Em seguida, resfriou-se em dessecador até temperatura ambiente (aproximadamente $25\text{ }^{\circ}\text{C}$) e pesou-se. Repetiu-se o procedimento até peso constante. Esta análise foi realizada em duplicada.

Índice de refração

O índice de refração dos óleos está relacionado ao grau das saturações presentes nas moléculas como também a degradação da amostra, tais como: teor de ácido graxo livre, oxidação e tratamento térmico.

O índice de refração para os óleos vegetais foi realizado em um refratômetro Abbé modelo A.KRUSSE OPTRONICS com precisão de $5,0 \times 10^{-4}$ (Figura 7) de acordo com o

manual de métodos físico-químicos para análise de alimentos do Instituto Adolfo Lutz (AOCS Cc 7-25).

Procedimento para determinar o índice de refração:

Antes de iniciar a análise, ajustou-se o refratômetro Abbé com água destilada. Depois, com um béquer de 50 mL foi colocado um volume determinado de amostra (10 mL), em seguida, com o auxílio de uma pipeta graduada adicionou-se, aproximadamente, 0,2 mL da amostra de óleo, recobriu-se a lâmina do refratômetro com a própria tampa e efetuou-se a leitura ajustando suas escalas. Os valores obtidos nesta análise não possuem unidades. Esta análise foi realizada em duplicada.

Figura 7 – Foto do Refratômetro - Modelo A.KRUSS OPTRONICS.



Viscosidade cinemática 40 °C

A viscosidade cinemática é conhecida como sendo a resistência da vazão de um líquido, no caso o óleo vegetal, nas paredes do vidro sob a ação da gravidade. A determinação da viscosidade cinemática a 40 °C dos óleos vegetais foi efetuada em um viscosímetro automático Tamson TV 2000/AKV com precisão de 0,001 mm²/s. O equipamento está ilustrado na pagina 49 (Figura 13). (ABNT NBR 10441)

Procedimento para determinar a viscosidade cinemática:

Adicionou-se o óleo vegetal em um capilar de vidro calibrado (CANNOR-FENSKE 150, N° H-131) que em seguida foi imerso em um banho a temperatura constante (40 °C) em um equipamento automático. A viscosidade foi determinada através da medição do tempo (em segundos) em que um volume fixo do líquido levou para escoar pelo capilar sob a ação da gravidade. A corrida foi realizada em triplicata.

Densidade 20 °C

A densidade é um parâmetro de grande importância, pois está diretamente relacionada a estrutura química da amostra. No caso dos triglicerídeos, quanto menor for o seu peso molecular e mais elevado for o grau de insaturação, menor será a sua densidade. A densidade das amostras foi determinada através do densímetro digital Anton Paar DMA 4500 com precisão de $1,0 \times 10^{-5} \text{ g/cm}^3$, como está ilustrado na página 49 (Figura 12). (ABNT NBR 14065)

Procedimento para determinar a densidade:

Adicionou-se 1 mL da amostra em um densímetro digital, através do auxílio de uma seringa, após a injeção, a amostra ficou em repouso por alguns segundos até a estabilização da temperatura (20 °C). Depois da amostra estar à temperatura constante o aparelho mostrou o resultado para a densidade em estudo. A análise foi realizada em triplicata.

4.3.3. Tratamento do óleo de mamona

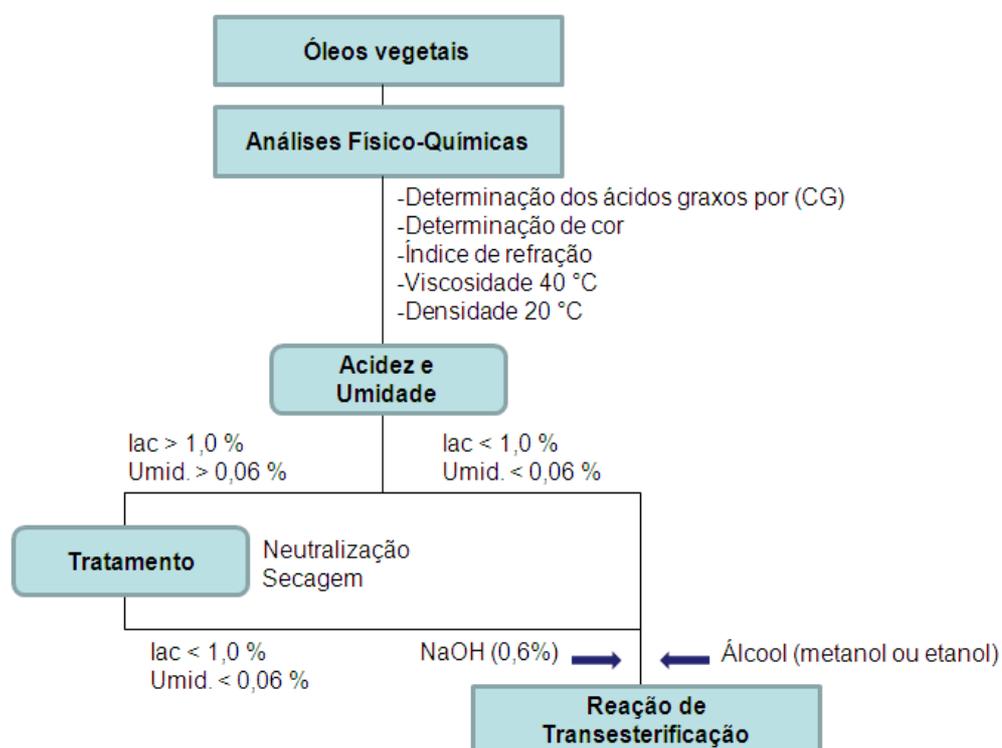
O óleo de mamona “*in natura*” utilizado neste trabalho, apresentava um índice de acidez elevado. Segundo Ma e Hanna (1999), um óleo com índice de acidez acima de 1 % não deve ser transesterificado, pois não produzirá um biodiesel de boa qualidade sendo necessário uma etapa de pré-tratamento.

A neutralização do óleo foi realizada com a utilização do subproduto da reação de transesterificação, a fase glicerínica de soja. Baseado na alcalinidade livre desta fase e no índice de acidez do óleo de mamona, calculou-se a quantidade necessária de fase glicerínica para neutralizar a quantidade de óleo desejado. Em seguida, misturou-se a fase glicerínica ao

óleo e submeteu-se a mistura a um aquecimento de 80-100°C sob agitação contínua, permanecendo durante 1 hora. Depois, a mistura foi colocada em um funil de decantação para a separação das fases. Após 24 horas, separou-se as fases. Foi realizada novamente a análise do índice de acidez, e verificou-se que o óleo de mamona ficou dentro do nível adequado que é menor do que 1% (m/m) após o tratamento.

Na Figura 8 mostram as etapas que foram mencionadas anteriormente (determinação dos ácidos graxos, análises físico-químicas das matérias primas e o tratamento do óleo de mamona) para os óleos vegetais na forma de fluxograma.

Figura 8 – Fluxograma para as matérias primas.



4.3.4. Produção de biodiesel

Para a realização deste trabalho, foram produzidas amostras de biodiesel via catálise homogênea (NaOH), por rota de transesterificação usando metanol e etanol como álcool transesterificante. Para realização das reações foram utilizados os óleos vegetais (algodão, canola, mamona e soja) puros bem como os “blends” de 0 a 100 entre eles.

Rota metílica

Para a reação de transesterificação metílica, o meio reacional foi baseado na relação estequiométrica entre os triglicerídeos e álcool metílico (1:6) na presença do catalisador, hidróxido de sódio, sendo a quantidade de catalisador e a quantidade de álcool estabelecidas como uma relação mássica de álcool/catalisador/óleo (% m/m) de 20/0,6/100. A reação ocorreu durante 40 minutos em temperatura ambiente (aproximadamente 25 °C) em agitação vigorosa. As reações de transesterificação foram realizadas em balões de fundo chatos sob agitação magnética e acoplado a um condensador de refluxo. Em seguida, a mistura foi transferida para um funil de decantação para que ocorresse a separação das fases. A fase inferior, glicerina, excesso de metanol e de catalisador, foi retirada do funil, e o material remanescente lavado três vezes com 10 % (em relação a massa do óleo) de água destilada (a temperatura de 60-80 °C). Após a lavagem, o biodiesel foi levado ao aquecimento a 110 °C por 30 minutos para a retirada do excesso de álcool metílico e de água que tenha ficado presente após o procedimento de lavagem.

As condições adotadas para a produção das amostras de biodiesel em relação aos parâmetros reacionais foram: temperatura ambiente (aproximadamente 25 °C) e tempo de reação de 40 minutos estas variáveis foram utilizadas em escala laboratorial e foram às mesmas para as quatro matérias primas puras e bem como para suas misturas binárias em diferentes proporções (20, 30, 40, 60, e 80% com o óleo de mamona). Já para as proporções mássicas (20 e 40%) de óleo de mamona, variou-se os parâmetros de tempo (40 e 60 minutos) e temperatura (40 e 60 °C) para tentar otimizar a conversão da reação.

Para a obtenção do biodiesel metílico, 100 g de matéria prima pura ou mistura de óleos vegetais, foram levadas ao balão de fundo chato de 250 mL. Em seguida, a amostra foi agitada vigorosa a temperatura ambiente (aproximadamente 25 °C). Após a homogeneização, 25 mL de metanol contendo 0,6 g de NaOH previamente dissolvidos, foram adicionados ao balão com agitação para a reação de transesterificação.

Rota etílica

Para reação de transesterificação com etanol, as amostras de biodiesel foram também obtidas a partir de reações realizadas em balão de fundo chato acoplado ao condensador de refluxo para evitar a evaporação do álcool. A realização estequiométrica utilizada foi entre os triglicerídeos e etanol (1:9) na presença do catalisador, hidróxido de sódio, sendo a quantidade de catalisador e a quantidade de álcool estabelecida como uma relação mássica de álcool/catalisador/óleo (% m/m) de 43/0,6/100. A reação ocorreu durante 5 minutos, conforme estudos realizados por Ferrari *et al.* (2005), pois neste tempo é observado a ocorrência da reação pelo escurecimento brusco e, em seguida, o retorno da coloração inicial, e a temperatura utilizada na reação foi de 60 °C com agitação vigorosa. Em seguida, assim como na rota metílica, a mistura foi transferida para um funil de decantação e adicionou 20 % (% m/m) de glicerina P.A. (FERRARI *et al.*, 2005) para que ocorresse a separação das fases. A fase inferior; glicerina, excesso de etanol e de catalisador, foi retirada do funil, e o material remanescente lavado três vezes com 10% (relação a massa de óleo) água destilada (60-80 °C). Posterior a lavagem, os ésteres etílicos de ácido graxos foram desumidificados a 110 °C por 30 minutos.

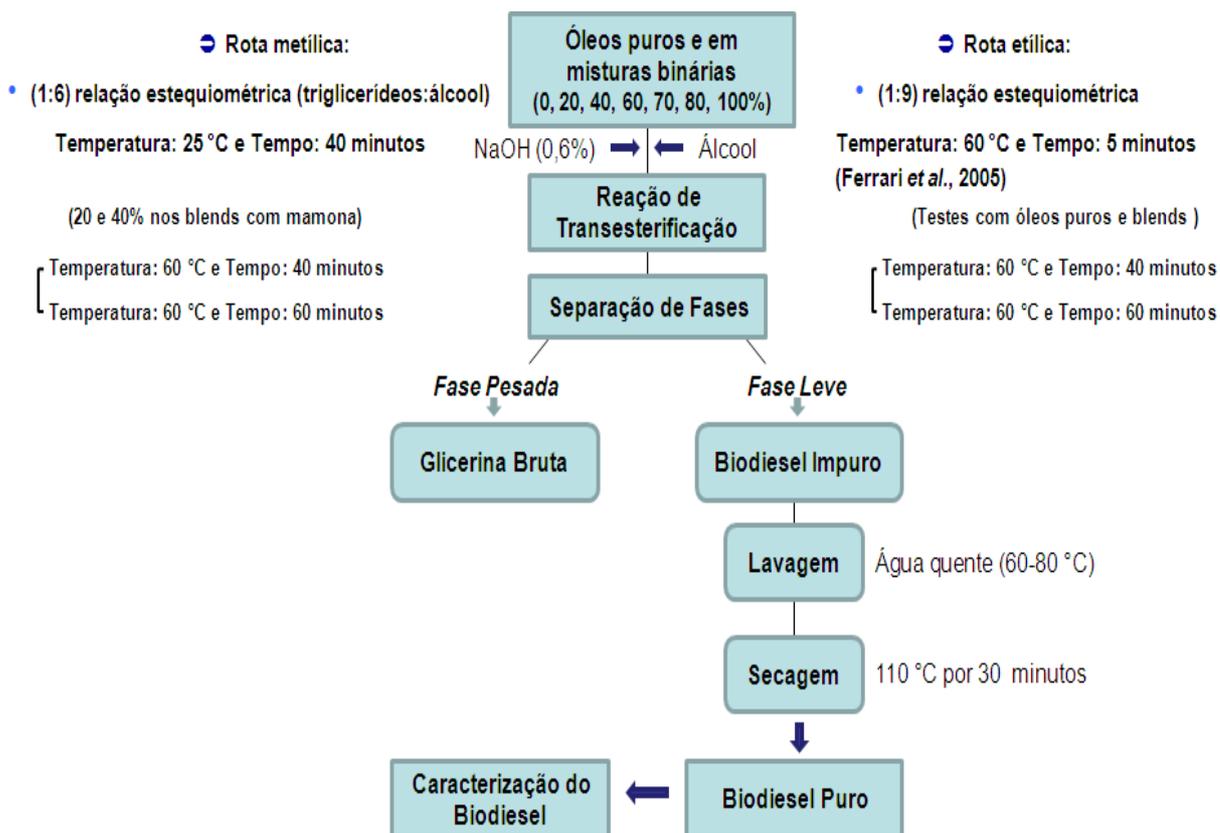
As condições adotadas para a produção das amostras de biodiesel em relação aos parâmetros reacionais foram: temperatura de 60 °C e tempo de reação de 5 minutos, para as quatro matérias primas puras e também para suas misturas binárias em diferentes proporções (20, 30, 40, 60, e 80% com o óleo de mamona). Testes foram feitos com tempos reacionais de 40 e 60 minutos na mesma temperatura (60 °C), porém observou que não teve variação significativa nas propriedades: conversão, viscosidade, massa específica e ponto de fulgor, dos biodieseis sintetizados com estes parâmetros reacionais. Os valores destas propriedades, encontram-se no apêndice A.

Para a obtenção do biodiesel etílico, 100 g de matéria prima pura ou mistura de óleos vegetais, foram levadas ao balão de fundo chato de 250 mL, sendo aquecido a temperatura de 60 °C, com agitação vigorosa. Após a estabilização da temperatura, 55 mL de etanol contendo 0,6 g de NaOH previamente dissolvidos, foram adicionados ao balão. Alcançando o tempo de reação na temperatura estabelecida, a mistura reacional foi levada a um funil de separação para ficar em repouso por 2 horas. Após isso passou pelo processo de purificação.

A conversão das reações das duas rotas foi determinada por Ressonância Magnética Nuclear de prótons de hidrogênio (RMN- ^1H).

Na Figura 9 mostram as diversas etapas de produção e purificação do biodiesel, tanto por rota metílica como por rota etílica na forma de fluxograma.

Figura 9 – Fluxograma para a produção do biodiesel.



4.4. Caracterização do biodiesel sintetizado

A caracterização dos ésteres produzidos foi realizada no Laboratório de Referências em Biocombustível Prof. Expedito José de Sá Parente da Fundação Núcleo de Tecnologia Industrial do Ceará (LARBIO - NUTEC).

As amostras de biodiesel produzidas a partir dos óleos vegetais puros como também as suas misturas foram encaminhadas para as seguintes caracterizações:

- Determinação de ésteres através do espectro de RMN-¹H;
- Determinação de cor (ASTM);
- Índice de refração;
- Viscosidade cinemática a 40 °C;
- Massa específica a 20 °C;
- Estabilidade à oxidação a 110 °C;
- Índice de iodo;
- Índice de acidez;
- Ponto de fulgor e Teor de água.

4.4.1. Determinação de ésteres por RMN

A qualificação e quantificação dos ésteres metílicos e etílicos de ácidos graxos foram feitas por RMN ¹H e ¹³C. Para as análises, cerca de 30 mg das amostras foram dissolvidas em clorofórmio deuterado e adicionadas ao tubo de RMN.

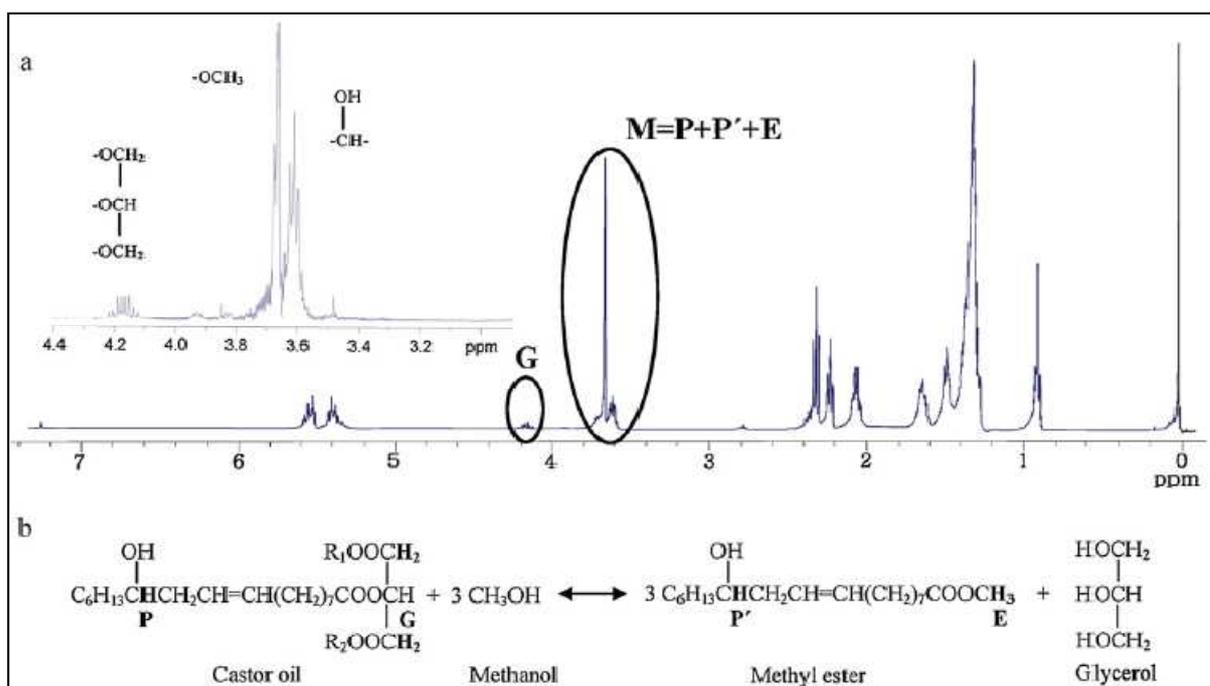
Os ésteres monoalquílicos foram analisados através dos espectros de Ressonância Magnética Nuclear de Prótio (RMN ¹H) e de Carbono-13 (RMN ¹³C), uni e bidimensionais, obtidos em espectrômetros Bruker, modelos Avance DRX-500 e DPX-300, pertencentes ao Centro Nordeste de Aplicação e Uso da Ressonância Magnética Nuclear da Universidade Federal do Ceará (CENAUREMN-UFC). Foram aplicadas frequências de 500,13 MHz (¹H) e 125,75 MHz (¹³C), sob um campo magnético de 11,7 T para o Avance DRX-500, e 300 MHz (¹H) e 75 MHz (¹³C) sob um campo de 7,05 T para o Avance DPX-300. Os experimentos foram efetuados em sonda dual de 5 mm com detecção direta para o Avance DPX-300 e em sonda multinuclear de 5 mm, com detecção inversa para o Avance DRX-500. Os espectros foram processados utilizando o software TopSpin versão 1.3.

Procedimento para determinar a conversão dos ésteres por RMN:Rota metílica

Para monitorar a conversão no biodiesel, utilizou-se a metodologia descrita por López *et al.* (2011), (Equação 4). O valor da integração do pico dos prótons metílicos do éster, 3,6 a 3,7 ppm, representado pela letra **M** na Figura 10, corresponde a metoxila, e é comparado com a área dos picos dos prótons correspondentes a porção glicerol do triglicerídeos (4,1-4,3 ppm que está representado pela letra **G** na Figura 10) dos triglicerídeos que não reagiram. Já os números 4 e 9 da equação estão atribuídos aos quatro hidrogênio presentes na molécula do gliceril metilênicos e ao nove átomos de hidrogênio formados com as três moléculas de ésteres metílicos, respectivamente. O 2,39 foi relacionado a fatores experimentais.

$$\%C_{ME} = \left[\frac{4 M - 2,39 G}{4 M + 9 G} \right] \times 100 \quad (4)$$

Figura 10 – Monitoramento da reação de transesterificação do óleo de mamona. (LÓPEZ *et al.*, 2011)



Rota etílica

Já para a rota etílica, a monitoração da conversão no biodiesel foi utilizada a metodologia descrita por Ghesti *et al.* (2007), que usa a Equação 5 que é mais complexa do que a do metil ésteres, devido a uma sobreposição dos picos dos prótons dos ésteres etílicos e da porção glicerol do triglicerídeos em 4,00 – 4,40 ppm.

$$\%C_{EE} = \left[\frac{4 (I_{TAG+EE} - I_{TAG})}{4 (I_{TAG+EE} - I_{TAG}) + 6 (2 I_{TAG})} \right] \times 100 \quad (5)$$

Na qual a letra $I_{TAG + EE}$ (gliceril metilênico e o $-OCH_2-CH_3$) representa a integração do pico em 4,10 – 4,20 ppm na Figura 10 e a letra I_{TAG} (hidrogênios do gliceril metilênico) representa a integração do pico 4,25 – 4,40 ppm dos triglicerídeos que não reagiram. Os números 4 e 6 da equação estão relacionados com os quatro hidrogênio presentes na molécula do gliceril metilênicos e ao seis átomos de hidrogênio formados com as três moléculas de ésteres etílicos, respectivamente. Enquanto o número 2 foi referente a área do grupo gliceril metilênico (4,25 - 4,40 ppm) com a área que ocorre a sobreposição (4,10 - 4,20 ppm).

4.4.2. Determinação de cor (ASTM)

O parâmetro de cor apesar de ser uma análise simples é muito importante, pois a oxidação da amostra pode ser acompanhada pelo seu escurecimento passando de uma coloração amarelada para um tom marrom. A metodologia utilizada nesta análise foi a mesma mencionada na análise físico-químicas das matérias primas (ABNT NBR 14483).

4.4.3. Índice de refração

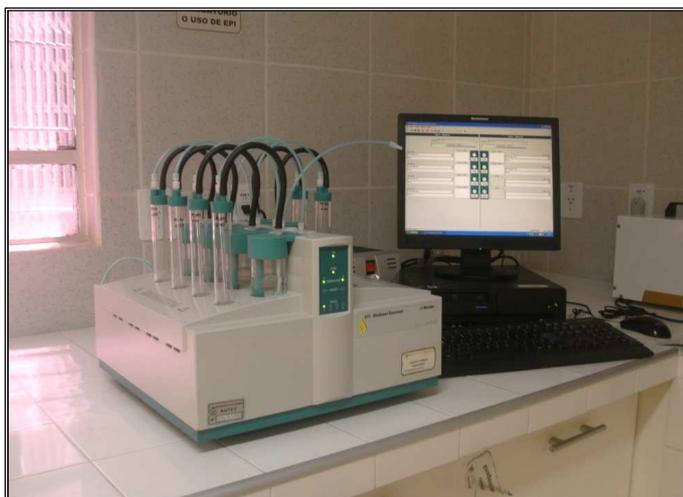
Esta análise foi utilizada para comparar os valores obtidos com o biodiesel e as matérias primas correspondentes. O procedimento para esta análise foi o mesmo da análise físico-químicas das matérias primas com precisão de $5,0 \times 10^{-4}$ (AOCS Cc 7 – 25).

4.4.4. Estabilidade à oxidação

O biodiesel é susceptível a degradação, e um dos modos de medir esta degradação é a análise de estabilidade à oxidação. O método utilizado para medir a estabilidade oxidativa faz uso do equipamento conhecido como Rancimat. O equipamento utilizado foi o modelo 873 da Metrohm que foi operado através do auxílio do software Biodiesel Rancimat 873 Control (Figura 11). A norma utilizada para esta análise foi EN 14112.

Nesse aparelho ocorre a aceleração do envelhecimento da amostra através do processo de decomposição térmico e oxidativo provocado em um tubo que é aquecido a 110 °C, permanecendo constante, e com uma vazão de ar atmosférico de 10 L/h a seco.

Figura 11 – Foto tirada do equipamento Rancimat 873 em pleno funcionamento.



4.4.5. Massa específica

A massa específica é uma propriedade importante e está diretamente ligada com a estrutura molecular da amostra de biodiesel.

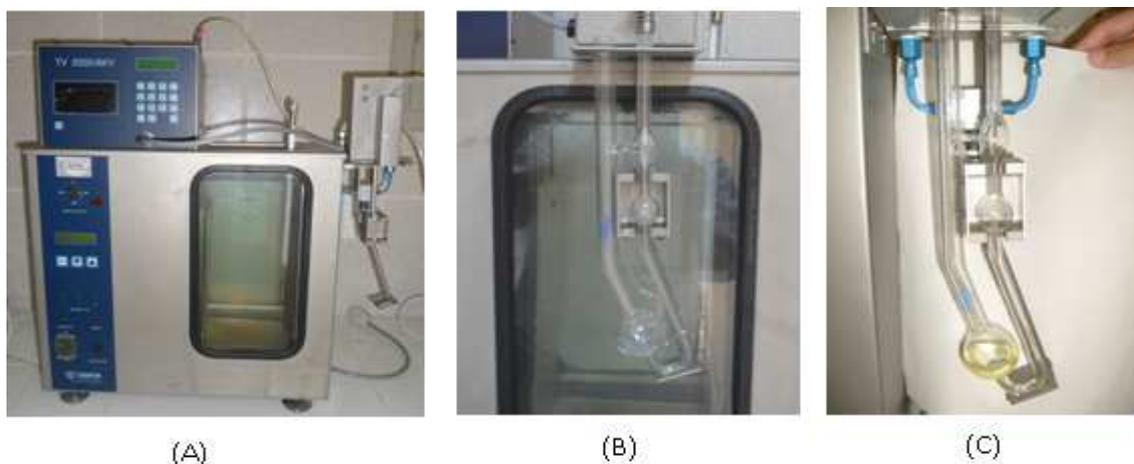
A metodologia usada para analisar a densidade dos biodieseis foi a mesma que foi utilizada para caracterização das matérias primas. Esta análise foi realizada de acordo com a norma ABNT NBR 14065. A foto do equipamento utilizado está na Figura 12.

Figura 12 – Foto do densímetro digital Anton Paar DMA 4500.

4.4.6. Viscosidade cinemática

A alta viscosidade nos combustíveis ocasiona diversos problemas, como entupimento nos bicos injetores, combustão incompleta e diminui a eficiência de atomização na câmara de combustão dos motores.

A metodologia para esta análise também está mencionada na caracterização da matéria prima. A norma utilizada para esta análise foi ABNT NBR 10441.

Figura 13 – Análise de viscosidade cinemática: (A) foto do Viscosímetro automático Tamson TV 2000/AKV, (B) capilar imerso no banho a 40 °C e (C) amostra de óleo no capilar.

4.4.7. Índice de iodo

O índice de iodo é relativo ao grau de insaturação dos ácidos graxos, sendo somente dependente das matérias prima utilizadas na produção do biodiesel.

O índice de iodo expressa a quantidade de iodo necessário para reagir com as ligações duplas existente nas matérias primas. Esta análise foi determinada de acordo com a norma da união européia (EN 14111).

4.4.8. Índice de acidez

O índice de acidez é muito importante na qualidade do biodiesel e deve ser realizada periodicamente, pois é um parâmetro de armazenamento, se deixar muito tempo em estocagem a tendência do número de ácido graxo livre é aumentar (CORREIA *et al.*, 2009).

A metodologia para a análise de índice de acidez utilizou um potenciômetro automático (Figura 14). A norma utilizada para esta análise foi ABNT NBR 14448.

Procedimento para determinar o índice de acidez:

Pesou-se 20 g da amostra em um béquer de 250 mL. Adicionou-se 125 mL de uma mistura de éter e álcool etílico 2:1 (previamente neutralizada com NaOH 0,1mol L⁻¹). Em seguida, levou ao equipamento e colocou os eletrodos centralizados e imersos para iniciar a titulação com uma solução de hidróxido de potássio (KOH) 0,1mol L⁻¹ até o gráfico estabilizar e o equipamento mostrar os valores do número de acidez. Esta análise foi realizada em triplicata.

Figura 14 – Foto do aparelho utilizado na análise do índice de acidez (Titrino plus 848 – METROHM).



4.4.9. *Ponto de fulgor*

O ponto de fulgor é dado pela temperatura na qual o combustível estaria bastante vaporizado, a ponto de inflamar a mistura. Esta análise também é um parâmetro de armazenamento. Uma vantagem importante para o biodiesel é a de ter alto ponto de fulgor, indicando que se trata de um combustível pouco inflamável. A determinação do ponto de fulgor do biocombustível foi efetuada em um Ponto de Fulgor Automático de vaso fechado Pensky-Martens FP93 5G2 de precisão de 2 °C, conforme a Figura 15. A norma utilizada para esta análise foi ABNT NBR 14598.

Procedimento para determinar o ponto de fulgor:

Adicionou-se cerca de 80 mL da amostra (biodiesel) em um recipiente metálico, que em seguida foi instalado no equipamento automático. A cada variação de 2 °C, a partir do valor de temperatura inicial programado pelo operador, uma pequena chama-piloto passou sobre a mostra. Desta maneira o ponto de fulgor foi determinado através da medição da temperatura (em grau Celsius) na qual ocorreu a primeira faísca de fogo na amostra. Esta análise foi realizada em duplicada.

Figura 15 – Foto do equipamento (Ponto de Fulgor Automático Pensky-Martens FP93 5G2) em funcionamento.



4.4.10. Teor de água

A água no biodiesel promove a hidrólise, portanto aumentando o teor de ácidos graxos livres no mesmo, também está associada à corrosão em tanques de estocagem e deposição de sedimentos, como também ao crescimento de colônia microbiana. Como o biodiesel apresenta certo grau de higroscopicidade, o teor de água deve, constantemente, ser monitorado durante o armazenamento. Portanto deve atender a especificação da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP).

O ensaio foi realizado conforme a metodologia da ASTM D – 6304 que utiliza um aparelho de umidade Karl Fischer coloumétrico (Figura 16), este método tem maior sensibilidade para determinar o teor de água no biodiesel, a norma estabelece uma concentração máxima aceitável de água no biodiesel no máximo de 500 mg Kg^{-1} . Esta análise foi realizada em triplicata.

Figura 16 – Equipamento de análise de umidade por Karl Fischer coulométrico.



RESULTADOS E DISCUSSÕES

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. Matéria prima

5.1.1. Análise cromatográfica dos ácidos graxos

A Tabela 2 apresenta a composição dos ácidos graxos que estão presentes nas matérias primas utilizadas. O óleo de mamona apresenta composição química atípica em relação aos outros óleos vegetais utilizado neste trabalho (algodão, canola e soja), pois é o único que possui o ácido ricinoléico em sua composição química, que é um ácido graxo hidroxilado, este está presente em 88,36 % da composição do óleo de mamona utilizado.

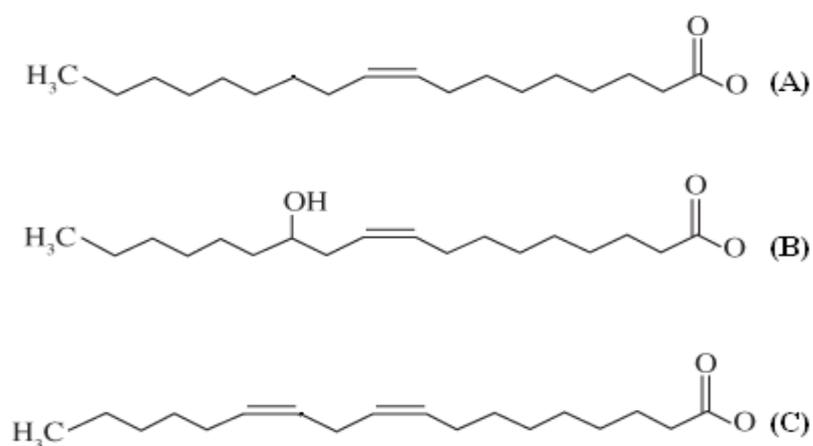
Tabela 2 – Composição dos ácidos graxos dos óleos vegetais utilizado neste trabalho.

Ácidos graxos	Nº de Carbonos e Insaturações	Concentração (%)			
		Algodão	Canola	Mamona	Soja
Caprílico	C8:0	-	-	-	-
Cáprico	C10:0	-	0,01	-	-
Láurico	C12:0	0,01	0,01	0,05	-
Mirístico	C14:0	0,60	0,06	0,03	0,05
Palmítico	C16:0	17,12	3,69	1,45	7,52
Palmitoléico	C16:1	0,37	0,20	-	0,05
Estearico	C18:0	1,10	0,87	0,86	1,54
Oléico	C18:1	10,47	47,16	3,23	13,60
Ricinoléico	C18:1-OH	-	-	88,36	-
Linoléico	C18:2	65,47	28,00	5,30	57,93
Linolênico	C18:3	1,06	15,48	0,72	15,28
Araquídico	C20:0	0,20	0,56	-	0,25
Gadolêico	C20:1	-	-	-	-
Lesquerólico	C20:1-OH	-	-	-	-
Auricolico	C20:2-OH	-	-	-	-
Behênico	C22:0	0,07	0,07	-	0,20
Erúcico	C22:1	-	0,09	-	-
Lignocérico	C24:0	0,07	0,18	-	0,10

Pode-se observar que o ácido majoritário para os óleos de algodão e de soja é o ácido linoléico (C18:2), que possui em sua estrutura duas insaturações, com 65,47 % e 57,93 % de composição, respectivamente. Já para o óleo de canola, o ácido majoritário é o ácido graxo com uma insaturação, ácido oléico (C18:1), com 47,16 % da composição.

A Figura 17 mostra as estruturas moleculares dos três principais ácidos graxos que estão presentes nos óleos vegetais utilizado neste trabalho.

Figura 17 – Estrutura molecular dos principais ácidos graxos: (A) oléico, (B) ricinoléico e (C) linoléico.



5.1.2. Caracterização da matéria prima

Determinação de Cor, Umidade e matéria volátil, Índice de acidez e de refração

Na Tabela 3 estão os valores da determinação de cor, índices de acidez, umidade e matéria volátil e índice de refração das oleaginosas utilizadas para a formação do biodiesel.

Tabela 3 – Valores da determinação de cor, índices de acidez, umidade e matéria volátil e índice de refração para os óleos comestíveis (algodão, canola e soja) e óleos de segunda geração (mamona).

Matéria Prima (Óleos)	Cor	Índice de Acidez (%)	Umidade (%)	Índice de Refração
Algodão	2,0	0,11%	0,05	1,471
Canola	0,5	0,12%	0,05	1,471
Mamona	1,5	3,74%	0,62	1,477
Soja	0,5	0,18%	0,05	1,472

A determinação de cor para o óleo vegetal é uma propriedade que serve como indicativo para saber se o mesmo não oxidou durante o processo de tratamento, purificação e no armazenamento. Observou-se pela análise de cor (Tabela 3), que o óleo de algodão possui o maior valor, entre os óleos vegetais estudados, esse fato se deve, principalmente, a presença de pigmentos que o óleo de algodão contém.

De acordo com a literatura, (MA & HANNA, 1999; TIWARI *et al.*, 2007; MICHAEL, 2008) o óleo vegetal para que seja utilizado como matéria prima na reação de transesterificação básica, tem que estar dentro de um nível desejável, que é abaixo de 1 % para a acidez e 0,06 % para umidade, pois caso contrario favorecerá a saponificação e o rendimento da reação de transesterificação será muito baixo. As amostras de óleos vegetais comestíveis apresentaram valores de índice de acidez e umidade aceitáveis para serem utilizadas como matéria prima na reação de transesterificação básica. Por se tratar de um produto industrial, estes são expostos a um processo de purificação, como degomagem e remoção de impurezas. Já o óleo de mamona, não comestível, apresentou índice de acidez e umidade elevado, estando fora do limite desejável para esses parâmetros.

O índice de refração observado na temperatura de 20 °C para os óleos comestíveis (algodão, canola e soja) foram praticamente o mesmo (1,471-1,472). Já para o óleo de mamona o valor foi maior (1,477). Isso ocorre porque os óleos possuem poder de refringências diferentes, pois esta propriedade está diretamente ligado a natureza química presente nos óleos, podendo desviar com maior ou menor intensidade os raios luminosos que os atravessam.

O óleo de mamona para ser utilizado como matéria prima teve que passar por um processo de pré-tratamento, neutralização da acidez e, em seguida, secagem a vácuo, para ser utilizado na síntese do biodiesel, como foi explicado no capítulo de materiais e métodos.

Viscosidade cinemática a 40 °C e Massa específica a 20 °C

Encontra-se na Tabela 4 os valores das análises de viscosidade cinemática a 40 °C e densidade a 20 °C das matérias primas utilizadas neste trabalho.

Tabela 4 – Valores de viscosidade cinemática e massa específica das amostras de óleos utilizados como matéria prima neste trabalho.

Matéria Prima (Óleos)	Viscosidade cinemática (mm²/s)	Massa específica (Kg/m³)
Algodão	34,82	919,0
Canola	36,32	917,9
Mamona	245,37	961,0
Soja	31,74	919,8

Os altos valores de viscosidade e massa específica do óleo vegetal, em relação aos valores do óleo diesel mineral, que é em torno de 3,50 mm²/s para a viscosidade cinemática e 838,5 Kg/m³ para a densidade (SOUZA *et al.*, 2009), é um dos principais motivos que não permitem a utilização “*in natura*” destes óleos como combustível. Sendo assim, um dos principais objetivos para a modificação estrutural através do processo de transesterificação é a redução da viscosidade e da densidade dos óleos vegetais e gorduras a valores próximos a viscosidade e densidade do petrodiesel. Vale destacar os valores destas propriedades para o óleo de mamona, que são bem maiores do que os valores das propriedades dos outros óleos utilizados neste trabalho.

5.2. Biodiesel

5.2.1. Propriedades do biodiesel a partir dos óleos vegetais puros

A Tabela 5 mostra que os biodieseis produzidos a partir de óleos vegetais puros possuem algumas propriedades físico-químicas fora da especificação da ANP; tais propriedades são: viscosidade cinemática e massa específica para o biodiesel sintetizado por rota metálica com o óleo de mamona, e na rota etílica inclui também a propriedade de conversão. Já para os outros óleos vegetais (algodão, canola e soja) foram à conversão e a estabilidade oxidativa que ficaram fora da referida especificação. Isto serve tanto para o biodiesel metálico como para o etílico.

Tabela 5 – Propriedades do biodiesel metílico e etílico produzido com óleo puro.

Caracteres	<i>Rota metílica</i>				<i>Rota etílica</i>				Especif. ANP
	Temperatura (25 °C) Tempo (40 minutos)				Temperatura (60 °C) Tempo (5 minutos)				
Biodiesel	Alg.	Can.	Mam.	Soja	Alg.	Can.	Mam.	Soja	
Conversão (%)	88,0	89,6	99,8	91,2	93,3	90,4	79,3	91,6	96,5(mín.)
Cor ASTM	1,0	0,5	0,5	0,5	1,0	0,5	0,5	0,5	Anotar
Índice de refração	1,456	1,457	1,463	1,459	1,453	1,453	1,461	1,455	Anotar
Estabilidade a oxidação (h)	2,97	3,05	25,56	3,20	2,93	2,00	13,01	3,01	6,0 (mín.)
Viscosidade (mm ² /s)	4,81	5,10	14,17	4,56	4,86	5,15	18,01	4,62	3,0-6,0
Massa específica (Kg/m ³)	885,1	882,4	922,2	884,7	877,8	876,7	921,1	878,2	850-900
Índice de iodo (g/100g)	111,00	110,28	85,16	131,91	103,70	103,75	79,25	123,00	Anotar
Índice de acidez (mg KOH/g)	0,22	0,22	0,42	0,20	0,27	0,25	0,34	0,36	0,5(máx.)
Ponto de fulgor (°C)	170,2	172,4	212,2	172,0	168,1	168,1	196,2	166,1	100 (mín.)
Teor de água (mg/Kg)	238,6	205,0	329,1	229,8	218,1	169,1	448,2	318,9	500(máx.)

* Valores em negrito significa que estão dentro das especificações da ANP (04/2010).

A partir dos resultados mostrados na Tabela 5 surgiu a necessidade de utilizar neste trabalho “*blends*” do óleo de mamona com os outros óleos vegetais para otimizar a produção do biodiesel a especificação.

5.2.2. Análise de RMN dos ésteres

Após a síntese das amostras de biodiesel, a conversão foi determinada através da técnica de Ressonância Magnética Nuclear de Prótons de Hidrogênio (RMN - ¹H) que foi mencionada anteriormente, para a conversão a ésteres, na qual os resultados estão na Tabela 6.

Os traços que estão presentes nas Tabelas que viram a seguir indicam que não foram realizados produção de biodiesel nas proporções mássicas correspondentes com os seus devidos parâmetros reacionais.

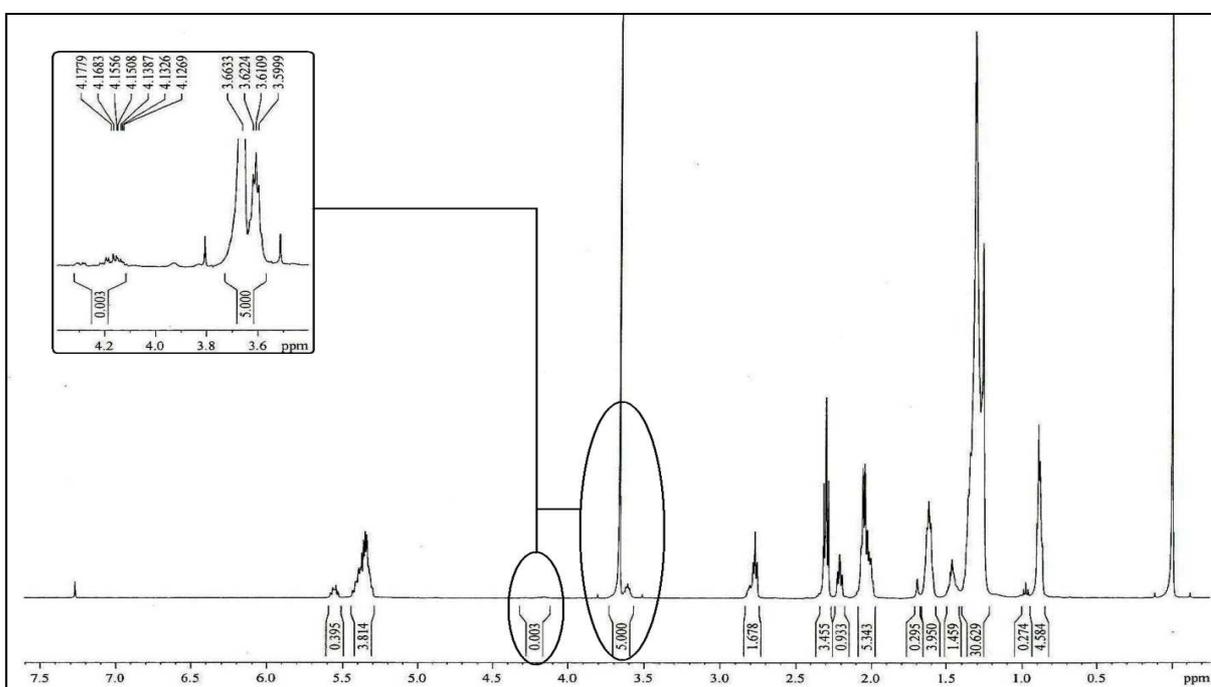
Tabela 6 – Valores das conversões a ésteres produzidos na reação de transesterificação usando metanol e etanol como álcool transesterificante.

<i>Biodiesel por Rota Metílica</i>				<i>Biodiesel por Rota Etílica</i>
Biodiesel de Misturas de óleos vegetais	Temperatura (25 °C) Tempo (40 minutos)	Temperatura (60 °C) Tempo (40 minutos)	Temperatura (60 °C) Tempo (60 minutos)	Temperatura (60 °C) Tempo (5 minutos)
Biodiesel (Mamona:Algodão)	Conversão (%)	Conversão (%)	Conversão (%)	Conversão (%)
(80:20)	97,8	-	-	92,2
(60:40)	96,1	-	-	95,6
(40:60)	95,6	99,1	94,3	89,6
(30:70)	98,9	-	-	96,0
(20:80)	94,6	99,7	97,2	87,2
Biodiesel (Mamona:Canola)	Conversão (%)	Conversão (%)	Conversão (%)	Conversão (%)
(80:20)	97,2	-	-	93,2
(60:40)	97,8	-	-	84,5
(40:60)	95,1	98,2	99,0	98,6
(30:70)	99,6	-	-	96,5
(20:80)	94,0	98,9	99,1	93,6
Biodiesel (Mamona:Soja)	Conversão (%)	Conversão (%)	Conversão (%)	Conversão (%)
(80:20)	98,3	-	-	94,5
(60:40)	97,5	-	-	96,5
(40:60)	96,7	97,9	98,2	96,8
(30:70)	99,8	-	-	70,9
(20:80)	94,6	99,4	98,1	65,3

* Valores em negrito significa que estão dentro das especificações da ANP (04/2010).

Observa-se na Tabela 6 que o biodiesel produzido com a mistura binária de óleo de mamona com os óleos utilizados no setor alimentício para a rota metálica nos parâmetros temperatura ambiente (aproximadamente 25 °C) e tempo de reação de 40 minutos, ocorreu um decréscimo na conversão em ésteres, na medida que vai aumentando a concentração mássica de óleo comestível na mistura, com exceções da mistura com 30% de mamona com 70% de óleo comestível. Com esses parâmetros, o melhor resultado obtido com a utilização do óleo de segunda geração foi na proporção mássica (mamona 30% e soja 70%) na qual a conversão foi de 99,8% (Figura 18).

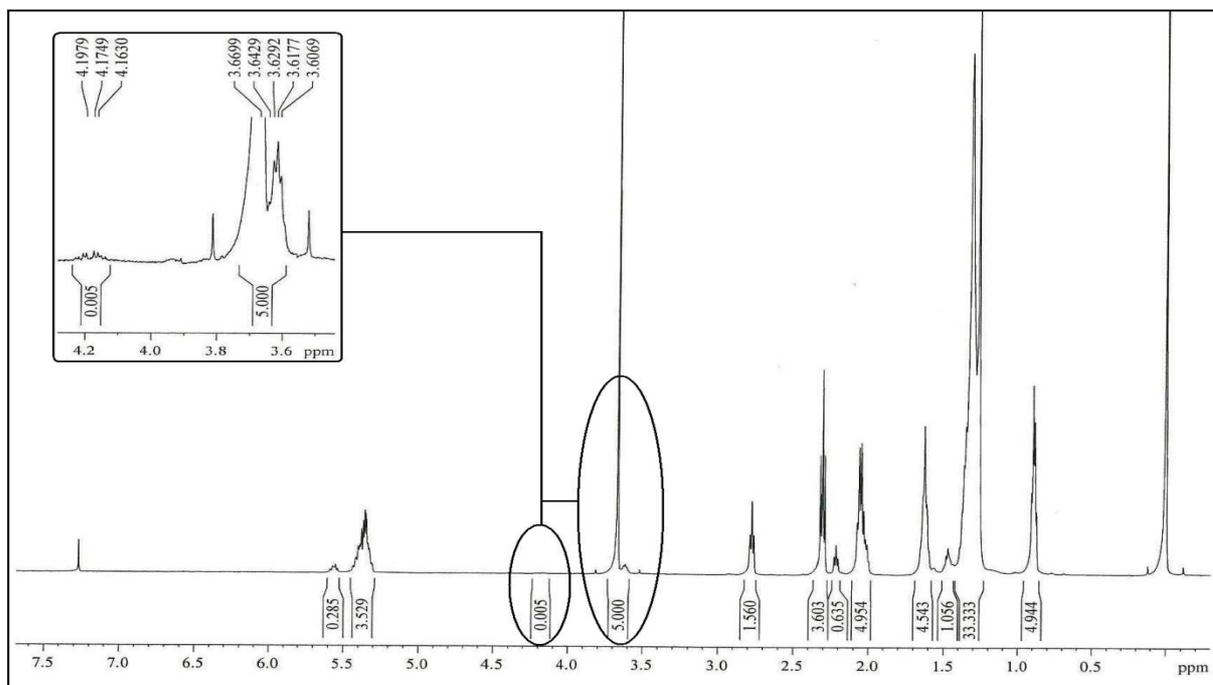
Figura 18 – Espectro de RMN ^1H (500 MHz) do biodiesel produzido a partir da mistura de óleos (30% de mamona com 70% de soja) com uma conversão de 99,8%.



Na proporção mássica (20 e 40%) de óleo de mamona nos “*blends*” pela rota metálica, o melhor resultado obtido na otimização da conversão para a mistura de óleos de mamona e algodão foi na mistura (mamona 20% e algodão 80%) com uma conversão de 99,7% para os seguintes parâmetros: 40 minutos de reação a 60 °C (Figura 19). Para a mistura mamona e canola, a melhor otimização de conversão (99,6%) foi na mistura de proporção mássica (mamona 30% e canola 70%), nos parâmetros: tempo de reação de 40 minutos com temperatura de aproximadamente 25 °C.

Os espectros de Ressonância Magnética Nuclear dos Prótons de Hidrogênio (RMN- ^1H) dos demais biodieseis metílicos sintetizados, encontram-se no Apêndice B.

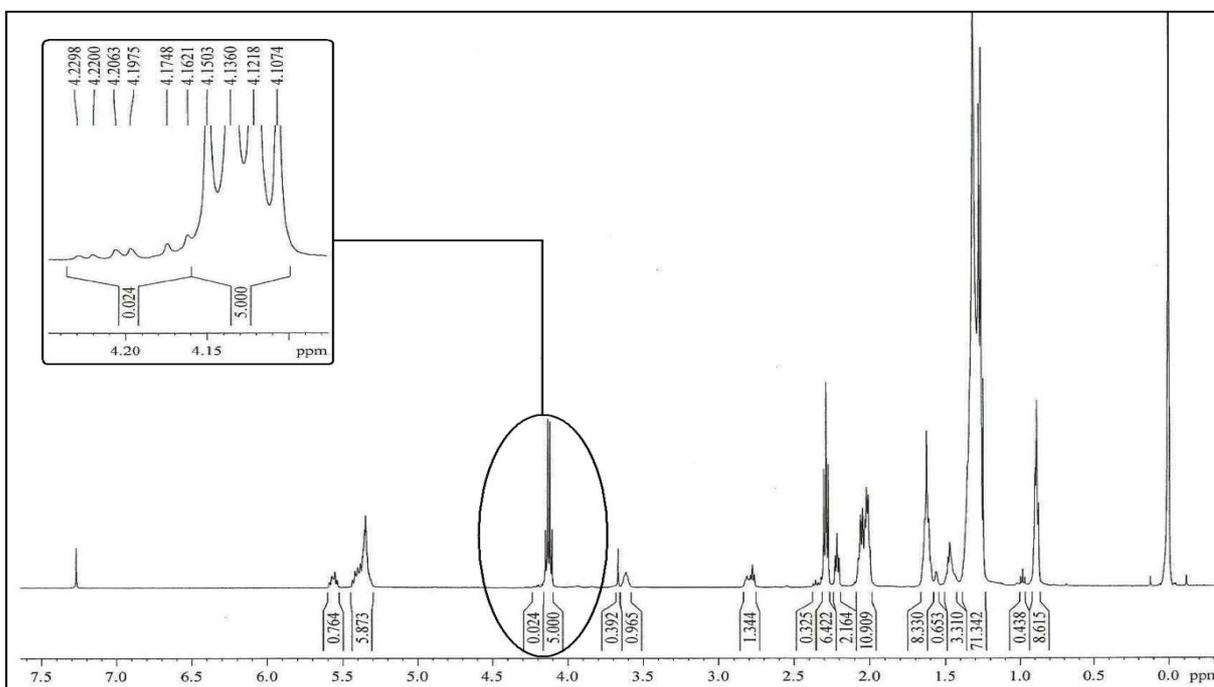
Figura 19 – Espectro de RMN ^1H (500 MHz) do biodiesel produzido a partir da mistura de óleos (20% de mamona com 80% de algodão) com conversão de 99,7%.



Na mesma Tabela 6 também há a conversão em biodiesel produzido por rota etílica na qual os valores obtidos foram abaixo do limite da especificação da ANP que é de 96,5 %, porém as exceções foram obtidas para as misturas binárias: mamona 40% e canola 60% (98,6 % de conversão, Figura 20), mamona 30% e canola 70% (96,5%), mamona 60% e soja 40% (96,5 %) e mamona 40% e soja 60% (96,8 %). Os valores de conversão a ésteres etílicos foram menores do que foram obtidos para ésteres metílicos. Isso já era esperado, deve-se ao impedimento espacial (maior cadeia carbônica) do etanol na reação, chamado de efeito estérico do etanol.

Os espectros de Ressonância Magnética Nuclear dos Prótons de Hidrogênio (RMN- ^1H) dos demais biodieseis etílicos sintetizados, encontram-se no Apêndice C.

Figura 20 – Espectro de RMN ^1H (500 MHz) do biodiesel produzido por via etílica da mistura binária (40% de mamona com 60% de canola) com uma conversão de 98,6%.



A transesterificação por rota etílica é significativamente mais complexa que a por rota metílica. Isso devido ao aumento do tamanho da cadeia do álcool como também ao caráter azeotrópico do mesmo que gera uma maior sofisticação do processo de reação. O problema do etanol está no processo de recuperação deste álcool, pois é mais complexo e dispendioso. Porém, a possibilidade de utilização de álcool etílico na produção de biodiesel é de alto interesse no Brasil, onde são produzidos volumes expressivos de etanol, de um modo sustentável e a preços competitivos. O etanol é produzido a partir de biomassa, no caso da cana-de-açúcar no País, logo de fonte renovável, enquanto o metanol é derivado de petróleo, ou seja, o primeiro é ambientalmente correto. Além disso, o metanol exige cuidados especiais em seu manuseio por trazer efeitos nocivos à saúde, o que poderia provocar problemas de salubridade humana.

5.2.3. Caracterização dos biodieseis

5.2.3.1. Determinação de cor (ASTM) e índice de refração

Os resultados das caracterizações de determinação de cor ASTM e índice de refração dos ésteres metílicos e etílicos sintetizados encontram-se na Tabela 7.

Tabela 7 – Valores de determinação de cor (ASTM) e índice de refração dos biodieseis sintetizados através da rota metflica e etflica.

Biodiesel de Misturas de óleos vegetais	<i>Rota metflica</i>						<i>Rota etflica</i>	
	Temperatura (25 °C) Tempo (40 minutos)		Temperatura (60 °C) Tempo (40 minutos)		Temperatura (60 °C) Tempo (60 minutos)		Temperatura (60 °C) Tempo (5 minutos)	
Biodiesel (Mamona:Algodão)	Cor	Índice de Refração	Cor	Índice de Refração	Cor	Índice de Refração	Cor	Índice de Refração
(80:20)	1,0	1,460	-	-	-	-	1,0	1,459
(60:40)	1,0	1,459	-	-	-	-	1,0	1,457
(40:60)	1,0	1,457	0,5	1,456	0,5	1,456	1,0	1,456
(30:70)	1,0	1,457	-	-	-	-	1,0	1,455
(20:80)	1,0	1,456	0,5	1,455	0,5	1,455	1,0	1,455
Biodiesel (Mamona:Canola)	Cor	Índice de Refração	Cor	Índice de Refração	Cor	Índice de Refração	Cor	Índice de Refração
(80:20)	0,5	1,460	-	-	-	-	0,5	1,460
(60:40)	0,5	1,459	-	-	-	-	0,5	1,458
(40:60)	0,5	1,458	0,5	1,457	0,5	1,456	0,5	1,456
(30:70)	0,5	1,456	-	-	-	-	0,5	1,455
(20:80)	0,5	1,456	0,5	1,455	0,5	1,455	0,5	1,455
Biodiesel (Mamona:Soja)	Cor	Índice de Refração	Cor	Índice de Refração	Cor	Índice de Refração	Cor	Índice de Refração
(80:20)	0,5	1,459	-	-	-	-	0,5	1,460
(60:40)	0,5	1,459	-	-	-	-	0,5	1,458
(40:60)	0,5	1,459	0,5	1,457	0,5	1,457	0,5	1,457
(30:70)	0,5	1,458	-	-	-	-	0,5	1,456
(20:80)	0,5	1,458	0,5	1,456	0,5	1,456	0,5	1,456

A cor e o índice de refração são parâmetros de análise rápida que devem ser realizadas no monitoramento, porque ajudam a identificar se o biocombustível sofreu algum processo de oxidação ou degradação durante a etapa de purificação e/ou durante o tempo em que ficou armazenado.

Verificou-se na Tabela 7 que a cor foi a mesma para todos os biodieseis produzidos (0,5), com exceção dos biodieseis via rota metflica e etflica das misturas dos óleos vegetais (mamona e algodão) a 25 °C e 60 °C, respectivamente, com valores de cor igual a 1,0. Isto se deve ao óleo de algodão que é mais escuro. Já para o índice de refração, observou-se que os valores são menores se comparados com os índices de refração dos óleos vegetais que se encontra na Tabela 3. Esta diminuição dos valores de índice de refração no biodiesel se deve a formação dos ésteres.

5.2.3.2. Estabilidade à oxidação

Na Tabela 8 estão apresentados os valores de estabilidade à oxidação dos biodieseis produzidos.

Pelos resultados apresentados na Tabela 8, observou-se que a medida que vai diminuindo a concentração mássica do óleo de mamona nos “*blends*” a estabilidade oxidativa também diminui, com raras exceções. Esta observação é mais perceptível na Figura 21. A diminuição se deve a estrutura química presente nos óleos vegetais, pois os biodieseis produzidos com os “*blends*” de óleos de maior concentração de ácidos graxos insaturados são mais instáveis do que os saturados. Os ácidos insaturados predominantes nos óleos vegetais utilizados neste trabalho são: ácido oléico, ricinoléico, linoléico e linolênico (Tabela 2).

Figura 21 - Gráfico de Estabilidade à oxidação do biodiesel (metílico e etílico) *versus* Concentração mássica (%) do óleo comestível na mistura binária com o óleo de mamona: (I) Mistura (mamona:algodão), (II) Mistura (mamona:canola) e (III) (mamona:soja).

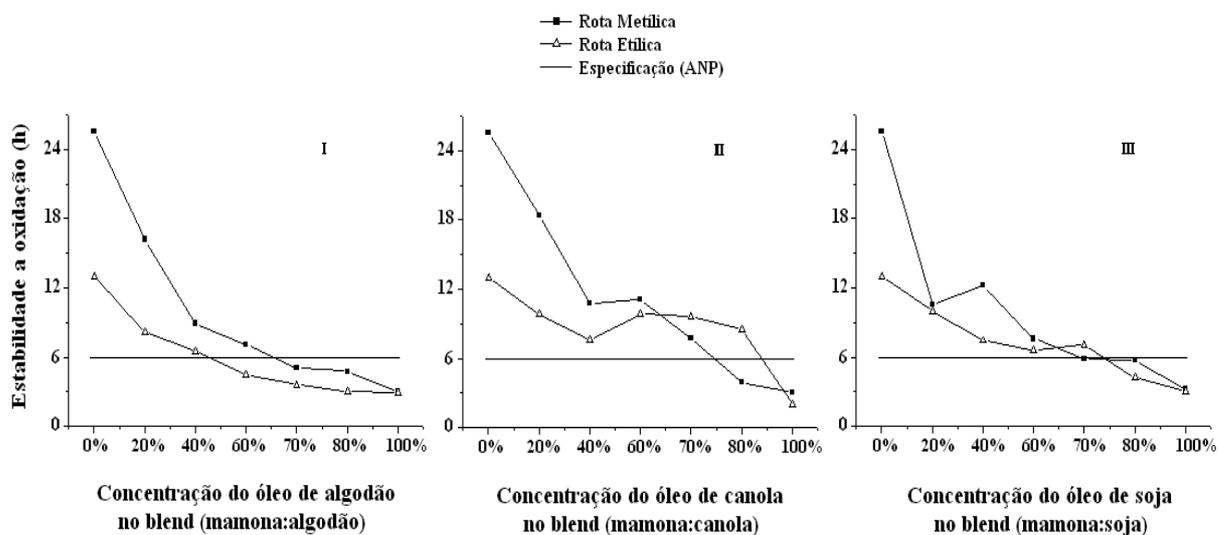


Tabela 8 – Valores da estabilidade à oxidação a 110 °C dos biodieseis sintetizados por rota metílica e etílica.

<i>Biodiesel por Rota Metílica</i>				<i>Biodiesel por Rota Etílica</i>
Biodiesel de Misturas de óleos vegetais	Temperatura (25 °C) Tempo (40 minutos)	Temperatura (60 °C) Tempo (40 minutos)	Temperatura (60 °C) Tempo (60 minutos)	Temperatura (60 °C) Tempo (5 minutos)
Biodiesel (Mamona:Algodão)	Estabilidade à oxidação (h)	Estabilidade à oxidação (h)	Estabilidade à oxidação (h)	Estabilidade à oxidação (h)
(80:20)	16,18	-	-	8,16
(60:40)	8,91	-	-	6,51
(40:60)	7,10	2,62	2,65	4,49
(30:70)	5,05	-	-	3,60
(20:80)	4,75	2,37	2,47	3,03
Biodiesel (Mamona:Canola)	Estabilidade à oxidação (h)	Estabilidade à oxidação (h)	Estabilidade à oxidação (h)	Estabilidade à oxidação (h)
(80:20)	18,41	-	-	9,82
(60:40)	10,74	-	-	7,61
(40:60)	11,14	7,56	5,25	9,84
(30:70)	7,76	-	-	9,65
(20:80)	3,90	4,91	3,81	8,54
Biodiesel (Mamona:Soja)	Estabilidade à oxidação (h)	Estabilidade à oxidação (h)	Estabilidade à oxidação (h)	Estabilidade à oxidação (h)
(80:20)	10,53	-	-	9,94
(60:40)	12,19	-	-	7,42
(40:60)	7,58	7,86	7,46	6,54
(30:70)	6,00	-	-	7,05
(20:80)	5,72	4,50	3,58	4,21

* Valores em negrito significa que estão dentro das especificações da ANP (04/2010).

5.2.3.3. Viscosidade, Massa específica e Índice de iodo

Os resultados das caracterizações de viscosidade cinemática, massa específica e índice de iodo dos ésteres metílicos sintetizados com os diferentes parâmetros de reação, encontram-se na Tabela 9.

Tabela 9 – Valores dos biodieseis produzidos através da rota metílica das seguintes caracterizações: (A) viscosidade cinemática a 40 °C (mm²/s), (B) massa específica a 20 °C (Kg/m³) e (C) do índice de iodo (g/100g).

<i>Rota metílica</i>									
Biodiesel (Mamona:Algodão)	Temperatura (25 °C) Tempo (40 minutos)			Temperatura (60 °C) Tempo (40 minutos)			Temperatura (60 °C) Tempo (60 minutos)		
	A	B	C	A	B	C	A	B	C
(80:20)	10,85	914,2	86,77	-	-	-	-	-	-
(60:40)	8,18	906,7	93,00	-	-	-	-	-	-
(40:60)	6,58	898,9	96,47	6,39	897,1	99,43	6,08	894,3	102,08
(30:70)	6,40	896,5	102,05	-	-	-	-	-	-
(20:80)	5,34	890,4	103,62	5,13	888,5	101,69	5,16	888,3	109,58
Biodiesel (Mamona:Canola)	A	B	C	A	B	C	A	B	C
(80:20)	11,69	914,4	87,59	-	-	-	-	-	-
(60:40)	8,23	905,3	89,48	-	-	-	-	-	-
(40:60)	6,70	897,2	97,60	6,54	895,3	100,61	6,34	894,5	102,31
(30:70)	5,96	892,0	101,19	-	-	-	-	-	-
(20:80)	5,61	888,3	104,66	5,53	888,4	105,33	5,36	886,9	107,46
Biodiesel (Mamona:Soja)	A	B	C	A	B	C	A	B	C
(80:20)	10,75	915,7	94,22	-	-	-	-	-	-
(60:40)	7,83	906,1	100,26	-	-	-	-	-	-
(40:60)	6,19	898,6	109,64	6,20	897,2	112,44	6,12	897,7	109,95
(30:70)	5,65	894,0	114,82	-	-	-	-	-	-
(20:80)	5,70	891,4	118,81	5,02	888,4	117,67	4,95	889,2	113,54

* Valores em negrito significa que estão dentro das especificações da ANP (04/2010).

Analisando a viscosidade cinemática a 40 °C (A) e a massa específica a 20 °C (B) da Tabela 9, pode-se observar que quanto menor for a proporção de óleo de mamona na mistura, resulta em um melhoramento dessas propriedades. Esse resultado pode ser explicado pelo fato que os óleos de algodão, canola e soja possuem viscosidade e massa específica inferiores ao do óleo de mamona (Tabela 4).

O melhor resultado apresentado na Tabela 9 para a mistura (mamona e algodão) do biodiesel produzido com a utilização de maior quantidade do óleo de segunda geração,

óleo de mamona, foi na proporção mássica (mamona 20% e algodão 80%) na qual os parâmetros de reação foram: temperatura de 60 °C por 40 minutos (viscosidade cinemática 5,13 mm²/s; massa específica 888,5 Kg/m³ e índice de iodo 101,69 g/100g) estando os valores dentro dos padrões da Agencia Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), na qual estipula valores para a viscosidade cinemática (entre 3,0 a 6,0 mm²/s), massa específica (entre 850 a 900 Kg/m³) e para o índice de iodo (anotar). Para a mistura mamona e canola, a proporção que melhor se enquadrou também foi na mesma proporção mássica (mamona 20% e canola 80%), porém com outros parâmetros: tempo de reação de 60 minutos em uma temperatura de 60 °C, onde os valores de viscosidade, massa específica e índice de iodo foram de 5,36 mm²/s, 886,9 Kg/m³ e 107,46 g/100g; respectivamente. Já para a mistura mamona e soja, utilizando maior proporção de óleo de mamona, a que teve melhor resultado foi na (mamona 20% e soja 80%) na qual a viscosidade foi de 4,95 mm²/s, a massa específica foi de 889,2 Kg/m³ e o índice de iodo foi de 113,54 g/100g com os seguintes parâmetros reacionais: temperatura (60 °C) e tempo de reação de 60 minutos.

Os resultados das caracterizações de viscosidade cinemática, massa específica e índice de iodo para os ésteres etílicos sintetizados com os seguintes parâmetros de reação: temperatura de 60 °C por 5 minutos, encontram-se na Tabela 10.

Tabela 10 – Valores dos biodieseis produzidos através da rota etílica das seguintes caracterizações: (A) viscosidade cinemática a 40 °C (mm²/s), (B) massa específica a 20 °C (Kg/m³) e (C) do índice de iodo (g/100g).

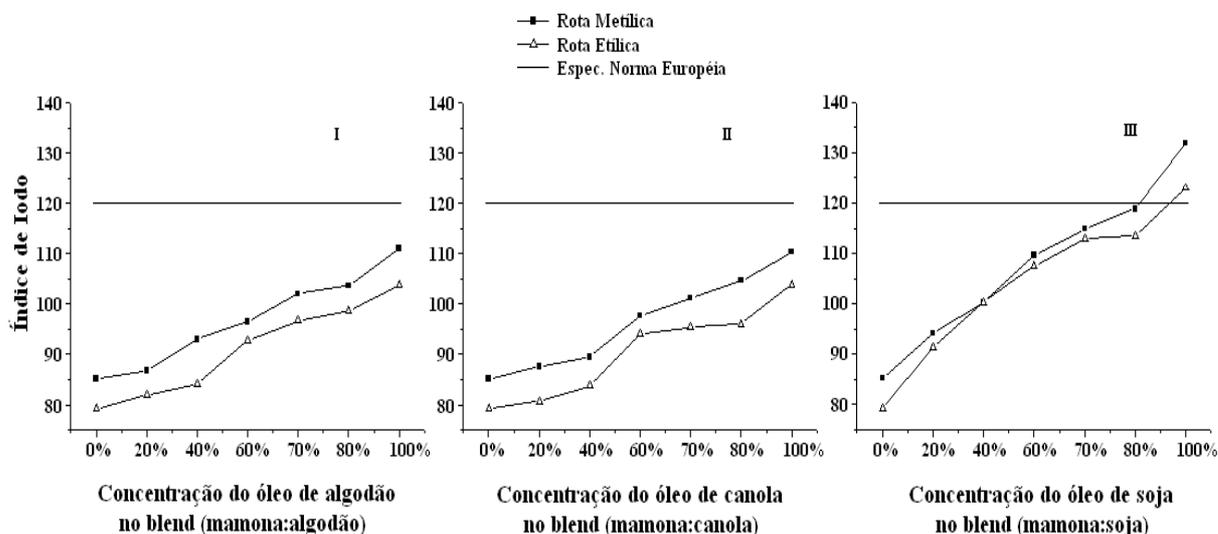
Biodiesel (Mamona:Algodão)	Rota etílica		
	Temperatura (60 °C) Tempo (5 minutos)		
	A	B	C
(80:20)	12,07	909,8	81,89
(60:40)	8,79	901,1	84,19
(40:60)	7,19	893,9	92,76
(30:70)	6,53	888,9	96,72
(20:80)	5,84	886,0	98,68
Biodiesel (Mamona:Canola)	A	B	C
(80:20)	12,26	910,9	80,67
(60:40)	9,59	902,6	83,70
(40:60)	7,02	890,7	94,06
(30:70)	6,26	887,5	95,38
(20:80)	5,91	882,9	96,08
Biodiesel (Mamona:Soja)	A	B	C
(80:20)	11,81	910,5	91,32
(60:40)	8,64	901,4	100,26
(40:60)	6,74	893,1	107,61
(30:70)	6,17	889,8	112,80
(20:80)	5,57	885,9	113,51

* Valores em negrito significa que estão dentro das especificações da ANP (04/2010).

Através da Tabela 10, observou-se que o biodiesel que melhor se enquadrou nas especificações utilizando maior proporção do óleo de mamona foi na proporção mássica (20% de óleo de mamona com 80% de óleo comestível), para todas as misturas. Tal fato se deve, principalmente, a viscosidade cinemática, pois na especificação da ANP a viscosidade cinemática a 40 °C tem que está entre 3,0 a 6,0 mm²/s. Já a massa específica começa a ficar dentro da especificação da ANP a partir da mistura (40% de óleo de mamona com 60% de óleo comestível) também para todas as misturas.

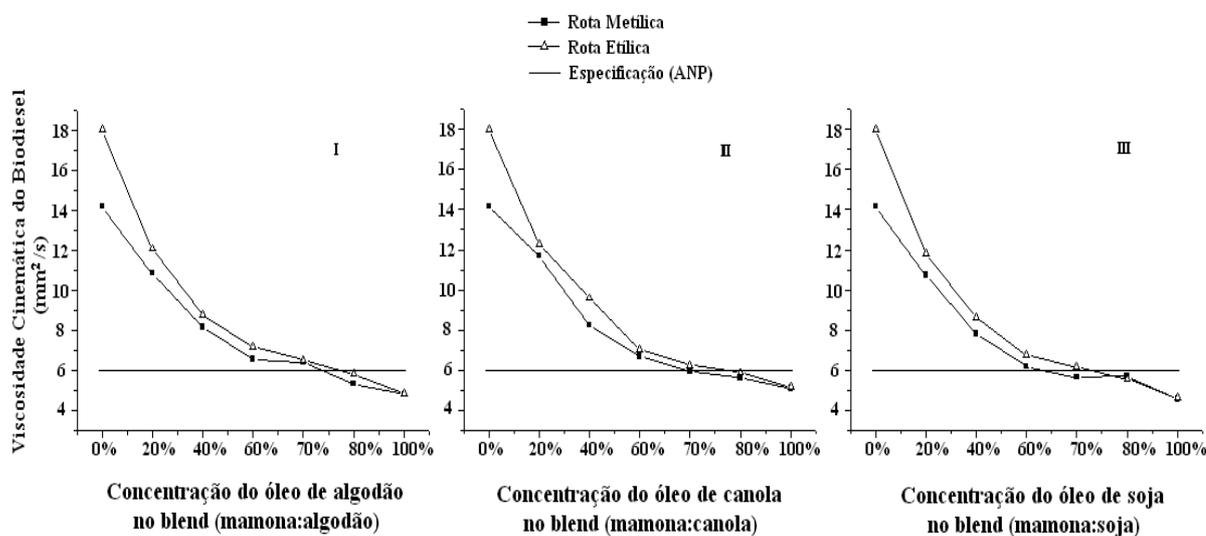
O índice de iodo não é regulamentado pela ANP, mas é pela norma europeia com o valor máximo de 120, logo os valores apresentados nas Tabelas 5, 9 e 10 estão dentro, com exceção para o biodiesel de óleo de soja puro (Tabela 5), tanto por rota metílica como etílica, que estão fora da referida especificação. Isso é mais perceptível na Figura 22.

Figura 22 – Gráfico de Índice de iodo do biodiesel (metílico e etílico) *versus* Concentração mássica (%) do óleo comestível na mistura binária com o óleo de mamona: (I) mistura (mamona:algodão), (II) mistura (mamona:canola) e (III) (mamona:soja).



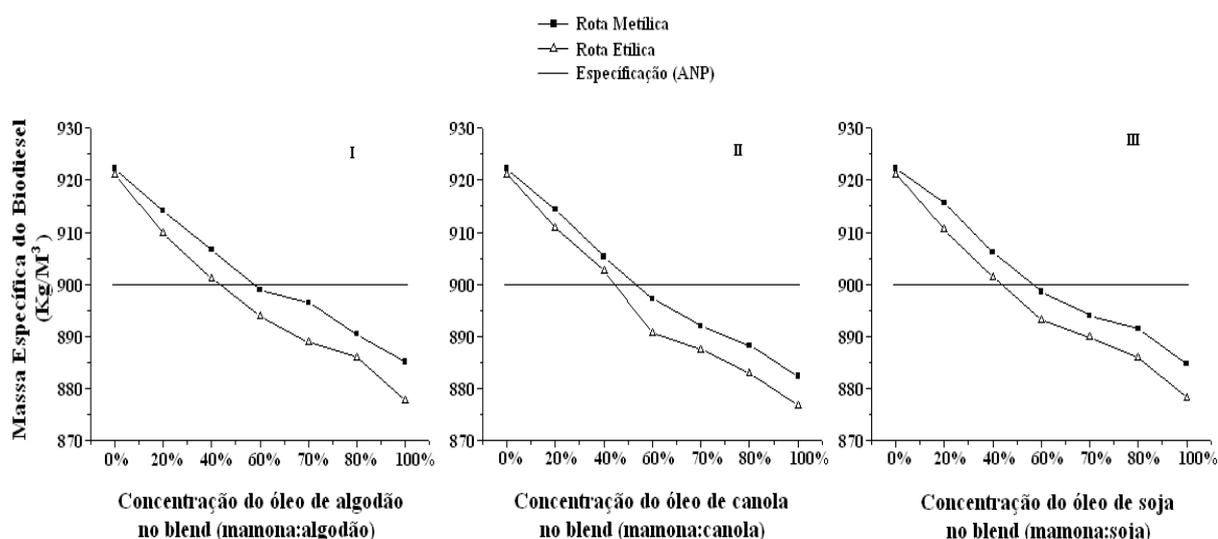
Comparando a viscosidade cinemática dos ésteres metílicos e etílicos produzidos neste trabalho, observou-se, através da Figura 23, que os biodieseis produzidos por via etílica possuem valores maiores do que os produzidos por via metílica. Sugere-se que esta maior viscosidade seja atribuída, principalmente, ao aumento da cadeia carbônica.

Figura 23 – Gráfico de Viscosidade cinemática de biodiesel (mm^2/s) *versus* Concentração mássica (%) do óleo comestível na mistura binária com o óleo de mamona: (I) *blend* de óleo de mamona com óleo de algodão, (II) *blend* de óleo de mamona com óleo de canola e (III) o *blend* com o óleo de soja.



Em relação à massa específica dos biodieseis, conforme a Figura 24, observou-se que seguiu um perfil de comportamento desta propriedade tanto para os ésteres etílicos como para os ésteres metílicos, pois a medida que vai diminuindo a concentração do óleo de mamona na mistura a massa específica vai se enquadrando a especificação da ANP.

Figura 24 – Gráfico de Massa específica de biodiesel (Kg/m^3) versus Concentração mássica (%) do óleo comestível na mistura binária com o óleo de mamona: (I) mistura (mamona:algodão), (II) mistura (mamona:canola) e (III) (mamona:soja).



5.2.3.4. Índice de acidez

Os ácidos graxos livres, a valores altos, influenciam na hidrólise do biodiesel e na estabilidade à oxidação. Além disso, podem afetar ainda a estabilidade térmica do biocombustível dentro da câmara de combustão e também tem ação corrosiva sobre os componentes metálicos do motor como também nos tanques de estocagens.

Pode-se observar que os valores de acidez na Tabela 11 estão dentro do limite máximo estabelecido pela ANP (0,50 mg KOH/g), com exceções dos ésteres etílicos produzidos das misturas (mamona 80% e canola 20%) e (mamona 30% e soja 70%), na qual o índice de acidez é de 0,59 e 0,54 mg KOH/g, respectivamente.

Tabela 11 – Valores do índice de acidez dos ésteres metílicos e etílicos produzidos com as misturas de óleos vegetais.

<i>Biodiesel por Rota Metílica</i>				<i>Biodiesel por Rota Etílica</i>
Biodiesel de Mistura de Óleos vegetais	Temperatura (25 °C) Tempo (40 minutos)	Temperatura (60 °C) Tempo (40 minutos)	Temperatura (60 °C) Tempo (60 minutos)	Temperatura (60 °C) Tempo (5 minutos)
Biodiesel (Mamona:Algodão)	Índice de Acidez (mg KOH/g)	Índice de Acidez (mg KOH/g)	Índice de Acidez (mg KOH/g)	Índice de Acidez (mg KOH/g)
(80:20)	0,38	-	-	0,24
(60:40)	0,30	-	-	0,35
(40:60)	0,31	0,35	0,40	0,43
(30:70)	0,42	-	-	0,41
(20:80)	0,33	0,43	0,27	0,35
Biodiesel (Mamona:Canola)	Índice de Acidez (mg KOH/g)	Índice de Acidez (mg KOH/g)	Índice de Acidez (mg KOH/g)	Índice de Acidez (mg KOH/g)
(80:20)	0,26	-	-	0,59
(60:40)	0,26	-	-	0,42
(40:60)	0,26	0,37	0,48	0,42
(30:70)	0,42	-	-	0,41
(20:80)	0,33	0,32	0,44	0,35
Biodiesel (Mamona:Soja)	Índice de Acidez (mg KOH/g)	Índice de Acidez (mg KOH/g)	Índice de Acidez (mg KOH/g)	Índice de Acidez (mg KOH/g)
(80:20)	0,39	-	-	0,33
(60:40)	0,31	-	-	0,42
(40:60)	0,27	0,34	0,21	0,45
(30:70)	0,24	-	-	0,54
(20:80)	0,27	0,39	0,22	0,48

* Valores em negrito significa que estão dentro das especificações da ANP (04/2010).

5.2.3.5. *Ponto de fulgor*

O ponto de fulgor é uma propriedade que está relacionada com os materiais voláteis que são inflamáveis. Esta propriedade serve como indicativo para tomar as devidas precauções durante o transporte e armazenamento do biodiesel.

Pode-se observar através da tabela a seguir (Tabela 12) que os valores de ponto de fulgor estão todos dentro da especificação estabelecida pela ANP (acima de 100 °C) para o biodiesel. Os biodieseis sintetizados a partir das misturas de óleos vegetais apresentaram ponto de fulgor acima de 130 °C, como também os biodieseis produzidos a partir de óleos vegetais puros: algodão, canola, mamona e soja (Tabela 5), maior que o ponto de fulgor do óleo diesel que é em torno de 55 °C (RADWAN *et al.*, 2007). Este fato se deve ao alto peso molecular do biodiesel, o que o torna pouco volátil, logo, precisando de maiores temperaturas para que este combustível possa volatilizar. Sendo assim, tornando-se mais seguro do que o diesel mineral, levando-se em consideração somente o ponto de fulgor.

Tabela 12 – Valores do ponto de fulgor dos ésteres produzidos com as misturas de óleos vegetais.

<i>Biodiesel por Rota Metilica</i>				<i>Biodiesel por Rota Etllica</i>
Biodiesel de Mistura de Óleos vegetais	Temperatura (25 °C) Tempo (40 minutos)	Temperatura (60 °C) Tempo (40 minutos)	Temperatura (60 °C) Tempo (60 minutos)	Temperatura (60 °C) Tempo (5 minutos)
Biodiesel (Mamona:Algodão)	Ponto de Fulgor (°C)	Ponto de Fulgor (°C)	Ponto de Fulgor (°C)	Ponto de Fulgor (°C)
(80:20)	182,1	-	-	134,1
(60:40)	166,1	-	-	188,1
(40:60)	160,1	158,2	156,2	180,2
(30:70)	154,1	-	-	178,2
(20:80)	168,2	160,2	158,2	176,2
Biodiesel (Mamona:Canola)	Ponto de Fulgor (°C)	Ponto de Fulgor (°C)	Ponto de Fulgor (°C)	Ponto de Fulgor (°C)
(80:20)	190,2	-	-	194,2
(60:40)	188,2	-	-	196,2
(40:60)	180,2	182,2	180,2	192,1
(30:70)	168,2	-	-	190,1
(20:80)	170,2	178,1	166,2	186,1
Biodiesel (Mamona:Soja)	Ponto de Fulgor (°C)	Ponto de Fulgor (°C)	Ponto de Fulgor (°C)	Ponto de Fulgor (°C)
(80:20)	190,1	-	-	132,1
(60:40)	188,2	-	-	192,2
(40:60)	174,2	176,1	186,2	182,2
(30:70)	166,2	-	-	178,2
(20:80)	174,2	168,1	166,2	172,2

* Valores em negrito significa que estão dentro das especificações da ANP (04/2010).

5.2.3.6. *Teor de água*

Alguns fatores podem afetar a qualidade do biodiesel durante a estocagem: presença de água, temperatura elevada, exposição a luz e ao ar e também traços de metais que podem atuar como catalisadores de degradação na presença ou ausência de antioxidante. Dentre os fatores, pode-se destacar o teor de água, pois no biodiesel provoca a hidrólise, aumentando o teor de ácidos graxos livres. Como o biodiesel é higroscópico, o teor de água deve, constantemente, ser monitorado no término do processo de purificação do biodiesel e durante o armazenamento do mesmo.

A Tabela 13 apresenta os resultados analíticos de teor de água para as amostras de ésteres metílicos e etílicos sintetizados neste trabalho. Todas as amostras de biodiesel encontram-se dentro dos padrões da ANP (abaixo de 500 mg Kg^{-1}).

Tabela 13 – Valores de teor de água nos biodieseis produzidos através da reação de transesterificação por rota metílica e etílica.

<i>Biodiesel por Rota Metílica</i>				<i>Biodiesel por Rota Etílica</i>
Biodiesel da Mistura de Óleos vegetais	Temperatura (25 °C) Tempo (40 minutos)	Temperatura (60 °C) Tempo (40 minutos)	Temperatura (60 °C) Tempo (60 minutos)	Temperatura (60 °C) Tempo (5 minutos)
Biodiesel (Mamona:Algodão)	Teor de água (mg/Kg)	Teor de água (mg/Kg)	Teor de água (mg/Kg)	Teor de água (mg/Kg)
(80:20)	485,2	-	-	440,5
(60:40)	311,6	-	-	323,0
(40:60)	281,0	488,8	386,4	438,8
(30:70)	227,6	-	-	252,2
(20:80)	173,7	121,2	421,4	245,1
Biodiesel (Mamona:Canola)	Teor de água (mg/Kg)	Teor de água (mg/Kg)	Teor de água (mg/Kg)	Teor de água (mg/Kg)
(80:20)	195,2	-	-	491,7
(60:40)	221,9	-	-	316,4
(40:60)	399,2	309,4	432,2	391,6
(30:70)	151,2	-	-	152,7
(20:80)	240,2	264,1	470,0	300,5
Biodiesel (Mamona:Soja)	Teor de água (mg/Kg)	Teor de água (mg/Kg)	Teor de água (mg/Kg)	Teor de água (mg/Kg)
(80:20)	489,4	-	-	347,3
(60:40)	209,9	-	-	409,6
(40:60)	228,7	265,8	484,6	455,8
(30:70)	374,6	-	-	382,7
(20:80)	331,8	278,9	475,1	395,7

* Valores em negrito significa que estão dentro das especificações da ANP (04/2010).

5.2.4. Propriedades dos biodieseis dos blends otimizados

A Tabela 14 apresenta os biodieseis dos “blends” metílicos e as suas principais propriedades, nas quais obtiveram os melhores resultados de caracterização, comparando com a especificação da ANP, nos diferentes parâmetros reacionais.

Tabela 14 – Características das principais propriedades dos ésteres metílicos em diferentes parâmetros reacionais otimizados neste trabalho.

Caracteres	Rota metílica			Especificação ANP (04/2010)
	Temperatura (60 °C) Tempo (40 minutos)	Temperatura (25 °C) Tempo (40 minutos)	Temperatura (25 °C) Tempo (40 minutos)	
Biodiesel	(mamona:algodão)	(mamona:canola)	(mamona:soja)	
Proporção mássica (%)	(20:80)	(30:70)	(30:70)	
Conversão (%)	99,7	99,6	99,8	96,5 (mín.)
Cor ASTM	0,5	0,5	0,5	Anotar
Índice de refração	1,455	1,456	1,458	Anotar
Estab. a oxidação (h)	2,37	7,76	6,0	6,0 (mín.)
Viscosidade (mm ² /s)	5,13	5,96	5,65	3,0-6,0
Massa espec. (Kg/m ³)	888,5	892,0	894,0	850-900
Índice de iodo (g/100g)	101,69	101,19	114,82	Anotar
Índice de acidez (mg KOH/g)	0,43	0,42	0,24	0,5 (máx.)
Ponto de fulgor (°C)	160,2	168,2	166,2	100 (mín.)
Teor de água (mg/Kg)	121,2	151,2	374,6	500 (máx.)

* Valores em negrito significa que estão dentro das especificações da ANP (04/2010).

A Tabela 14 mostra que a estabilidade a oxidação dos ésteres metílicos otimizados dos “*blends*” dos óleos vegetais ficaram dentro da especificação, com exceção da mistura dos óleos de mamona e algodão (20:80), na qual o valor foi 2,37 horas; entretanto pode ser facilmente resolvido com o uso de um aditivo antioxidante como o *t*-butilhidroquinona.

Já na Tabela 15 apresenta os ésteres etílicos produzidos e as suas principais propriedades, nas quais obtiveram os melhores resultados de caracterização, comparando com a especificação da ANP apesar da conversão ser abaixo do limite estabelecido.

Tabela 15 – Características das principais propriedades dos ésteres etílicos otimizados com os parâmetros: temperatura (60 °C) e tempo de reação de 5 minutos.

Caracteres	Rota etílica			Especificação ANP (04/2010)
	Temperatura (60 °C) Tempo (5 minutos)			
Parâmetros de reação				
Biodiesel	(mamona:algodão)	(mamona:canola)	(mamona:soja)	
Proporção mássica (%)	(20:80)	(20:80)	(20:80)	
Conversão (%)	87,2	93,6	65,3	96,5 (mín.)
Cor ASTM	0,5	0,5	0,5	Anotar
Índice de refração	1,455	1,455	1,456	Anotar
Estab. a oxidação (h)	3,03	8,54	4,21	6,0 (mín.)
Viscosidade (mm ² /s)	5,84	5,91	5,57	3,0-6,0
Massa espec. (Kg/m ³)	886,0	882,9	885,9	850-900
Índice de iodo (g/100g)	98,68	96,08	113,51	Anotar
Índice de acidez (mg KOH/g)	0,35	0,35	0,48	0,5 (máx.)
Ponto de Fulgor (°C)	176,2	186,1	172,2	100 (mín.)
Teor de água (mg/Kg)	245,1	300,5	395,7	500 (máx.)

* Valores em negrito significa que estão dentro das especificações da ANP (04/2010).

A Tabela 15 mostra que além da propriedade de estabilidade a oxidação dos biodieseis otimizados ficarem fora da especificação, com exceção do “blend” mamona e canola (20:80); na qual o valor foi 8,54 horas, a conversão não atingiu os valores desejados para nenhum “blend” otimizado (96,5 %). Isso ocorre devido a vários fatores, mais principalmente a complexidade da reação e a presença de uma pequena quantidade de água no etanol que desfavorece a reação de transesterificação.

Embora o biodiesel, tanto metílico como o etílico, obtido com proporções mássicas superiores de óleo de mamona apresente valores fora das especificações da ANP, mesmo assim poderiam compor perfeitamente “blends” com o petrodiesel sem ocasionar danos nos motores dos veículos.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os resultados das análises de composição química confirmaram que os óleos vegetais utilizados neste trabalho, principalmente os óleos comestíveis: algodão, canola e soja, apresentam maior concentração de ácidos graxos insaturados, indicando que esses óleos são mais instáveis à degradação oxidativa, logo, as análises dos ésteres provenientes destas matérias primas tiveram valores de estabilidade à oxidação menores do que o estabelecido pela ANP, o que já era esperado.

Dentre os biodieseis metílicos sintetizados dos “*blends*” de óleos vegetais, o que melhor apresentou resultados nas condições estipuladas de reação (temperatura ambiente de aproximadamente 25 °C, 40 minutos) foram os “*blends*” de mamona e soja (30:70) e mamona e canola (30:70). Já com a mistura mamona e algodão (20:80) foi o que obtive melhor resultados nas propriedades físico-químicas com os parâmetros estipulados de reação (temperatura: 60 °C; tempo de reação: 40 minutos). Os “*blends*” mostraram um aumento da estabilidade à oxidação, a medida que foi aumentando a proporção com óleo de mamona nos “*blends*”, porém não estando de acordo com as normas vigentes da ANP, foi o biodiesel da mistura mamona e algodão (20:80).

Este trabalho mostrou que os ésteres etílicos produzidos com os “*blends*” de óleos vegetais, (mamona:algodão); (mamona:canola) e (mamona:soja), a proporção mássica que melhor se enquadrou foi (20:80), para todas as misturas, com as seguintes condições reacionais: temperatura: 60 °C e tempo de reação: 5 minutos. As propriedades dos biodieseis etílicos otimizados que não se enquadraram a especificação foram: conversão e estabilidade à oxidação. Este pode ser facilmente resolvido com o uso de um aditivo antioxidante, tanto para o biodiesel etílico como para o metílico.

Os resultados deste trabalho indicaram que os “*blends*” de óleos vegetais podem ser uma alternativa para amenizar a falta da matéria prima para a produção do biodiesel de excelente qualidade.

REFERÊNCIAS

ADÃO, B.; PEREIRA, K. S.; OLIVEIRA, R. F.. **Metodologia para o ponto de fulgor em petróleo**. *Congresso da Qualidade em Metrologia*, junho 2008, São Paulo.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS (ANP); **Resolução ANP N° 4 de 02/2/2010** está disponível em: <<http://www.anp.gov.br>>. Acessado em: 01 de agosto de 2012.

ALBUQUERQUE, M. C. G. *et al.*. **Properties of biodiesel oils formulated using different biomass sources and their blends**. *Renewable Energy* 2009, V. 34, 857-859.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). **Method D6304**: Standard Test Method for, Determination of water in petroleum products, lubricating oils, and additives by coulometric Karl Fischer titration. 2009.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICA (ABNT). **NBR-10441**: Produtos de Petróleo – Líquidos transparentes e opacos – Determinação da viscosidade cinemática e cálculo da viscosidade dinâmica. 2007

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR 14065**: Destilado de petróleo e óleos viscosos – Determinação da massa específica e da densidade relativa pelo densímetro digital. 2009.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR 14448**: Óleos lubrificantes e fluidos hidráulicos – Determinação do número de acidez pelo método de titulação potenciométrica. 2009.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR 14483**: Produtos de petróleo – Determinação da cor – Método do colorímetro ASTM. 2008.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR 14598**: Produtos de petróleo – Determinação do ponto de fulgor pelo aparelho de vaso fechado Pensky-Martens. 2007.

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

ATADASHI, I. M.; AROUA, M. K.; ABDUL AZIZ, A. R.. **High quality biodiesel and its diesel engine application: A review**, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2010, V. 14, 1999-2008.

ATADASHI, I. M.; AROUA, M. K.; ABDUL AZIZ, A. R.; SULAIMAN, N. M. N.. **The effects of water on biodiesel production and refining technologies: A review**, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2012, V. 16, 5, 3456-3470.

AZEVEDO, D. M.P. ; LIMA, E.F.. **O agronegócio da mamona no Brasil**, *Embrapa Informação Tecnológica*, 1 Edição (2001).

BARBOSA, D. C.; SERRA, T. M.; MENEGHETTI, S. M. P.; MENEGHETTI, M. R.. **Biodiesel production by ethanolysis of mixed castor and soybean oils**, *Fuel* 2010, V. 89, 3791-3794.

BASHA, S. A.; GOPAL, K. R.; JEBARJ, S.. **A review on biodiesel production, combustion, emissions and performance**, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2009, V. 13, 1628-1634.

BATTISTI, *et al.* **Determinação da conversão do óleo em biodiesel por RMN 1H e HPLC na reação de transesterificação**. In: *VIII Congresso Brasileiro de Engenharia química em IC*, Uberlândia-MG, 27 a 30 de julho de 2009.

CAMPO, I. **Biodiesel e Biomassa: duas fontes para o Brasil**, *Revista ECO 21*, Rio de Janeiro, 80 Edição (2003).

COMITÉ EUROPÉEN DE NORMALISATION (CEN). **Method EN 14111: Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of iodine value**. 2003.

COMITÉ EUROPÉEN DE NORMALISATION (CEN). **Method EN 14112: Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of oxidation stability (accelerated oxidation test)**. 2003.

CORREIA, B. M. O.; MATOS, D. B.; CAMPOS, E. B.; SILVA, G. F.. **Armazenamento de biodiesel puro e em misturas com diesel**. In: *VIII Congresso Brasileiro de Engenharia química em IC*, Uberlândia-MG, 27 a 30 de julho de 2009.

CUNHA, Michele Espinosa. **Caracterização de Biodiesel Produzido com Misturas Binárias de Sebo Bovino, Óleo de Frango e Óleo de Soja**. 2008. 86 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Rio Grande do Sul, 2008.

DYER, J. R.. **Aplicação da espectroscopia de absorção aos compostos orgânicos**. ed. Edgard Blücher LTDA, São Paulo (1969).

EMERGING MARKETS ONLINE (EMO); **Biodiesel 2020: A Global Market Survel**, 2º Edição, Fevereiro de 2008 está disponível em: <<http://www.emerging-markets.com>>. Acessado em: 20 de agosto de 2012.

ENWEREMADU, C. C.; MBARAWA, M. M.. **Technical aspects of production and analysis of biodiesel from used cooking oil – A review**. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2009, V. 13, 2205-2224.

EYCHENNE, V.; MOULOUGUI, Z.; GASET, A.. **Thermal behavior of neopentylpolyol esters – Comparison between determination by TGA-DTA and flash point**. *Thermochimica Acta* 1998, V. 320, 201-208.

FERNANDES, David Maikel. **Obtenção e Caracterização Físico-Química dos Biodieseis Metílicos e Etilílicos de Algodão (*Gossypium hirsutum*)**. 2011. 100 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de Uberlândia, Minas Gerais, 2011.

FERRARI, R. A.; OLIVEIRA, V. S.; SCABIO, A.. **Biodiesel de Soja-Taxa de Conversão em Ésteres Etilícos, Caracterização Físico-química e Consumo em Gerador de Energia**, *Quím. Nova* 2005, Vol. 28, No. 1, 19-23.

FROEHNER, S.; LEITHOLD, J.; JUNIOR, L. F. L.. **Transesterificação de Óleos Vegetais: Caracterização por Cromatografia em Camada Delgada e Densidade**; *Quim. Nova* 2007, Vol. 30, No. 8, 2016-2019.

GELBARD, G.; BRES, O.; VARGAS, R. M.; VIELFAURE, F.; SCHUCHARDT, U.. **^1H Nuclear magnetic resonance determination of the yield of the transesterification of rapeseed oil with methanol**. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 1995, V.72, 1239-1241.

GERIS, R.; SANTOS, N. A. C.; AMARAL, B. A.; MAIA, I. S.; CASTRO, V. D.; CARVALHO, J. R. M.. **Biodiesel de soja – Reação de transesterificação para aulas práticas de química orgânica**. *Quím. Nova* 2007, Vol. 30, No. 5, 1369-1373.

GHESTI, G. F.; MACEDO, J. L.; RESCK, I. S.; DIAS, J. A.; DIAS, S. C. L.. **FT-Raman Spectroscopy Quantification of Biodiesel in a Progressive Soybean Oil Transesterification Reaction and Its Correlation with ^1H NMR Spectroscopy Methods**, *Energy & Fuels* 2007, V. 27, No. 5, 2475-2480.

GOMES, R.. **Manual de biodiesel- Uma energia alternativa, uma solução energética**; Litexa Editora, Lisboa-Porto; 2006.

HERRERA, C. G.. **Ésteres metílicos de ácidos grasos como carburantes Implicaciones econômicas, ecológicas y energéticas**, *Grasas y Aceites* 1995, Vol. 46, 2, 121-129.

HINCAPIÉ, G.; MONDRAGÓN, F.; LÓPEZ, D. **Conventional and in situ transesterification of castor seed oil for biodiesel production**, *Fuel* 2011, V. 90, 1618-1623.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz: Métodos Físico-Químicos Para Análise de Alimentos**. V.1, 4 ed. IMESP, 2005.

JUNIOR, V. F. V.; ROCHA, D. Q.; BARROS, D. K.; COSTA, E. J. C.; SOUZA, K. S.; PASSOS, R. R.; CHAAR, J. S.. **Determinação da Matéria-prima Utilizada na Produção do Biodiesel Adicionado ao Diesel Mineral Através de Monitoramento Seletivo de Íons**, *Quim. Nova* 2008, Vol. 31, No. 5, 1062-1066.

KNOTHE, G.. **Monitoring the Turnover of a Progressing Transesterification Reaction by Fiber-Optic Color Near Infrared Spectroscopy with Correlation to ^1H Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy**. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 2000, V. 77, 489-493.

KNOTHE, G.. **Dependence of biodiesel fuel properties on the structure of acid alkyl esters**. *Fuel Processing Technology* 2005, V. 86, 1059-1070.

KNOTHE, G.. **Some aspects of biodiesel oxidative stability: Review**. *Fuel Processing Technology* 2007, V. 88, 669-677.

KNOTHE, G.; GERPEN, J. V.; KRAHL, J.; RAMOS, L. P.. **Manual de Biodiesel**. Editora Edgard Blücher Ltda. 1ª edição, 2006.

LIMA, J. R. O. et al. Efeito da presença de carbonatos na atividade de perovskitas a base de zircônio e estrôncio como catalisadores heterogêneos para produção de biodiesel. In: *5º Congresso da Rede Brasileira de Tecn. de Biodiesel e 8º Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas, Óleos, Gorduras e Biodiesel*, V. 2, 2012, Salvador-Bahia. **Resumo...** Salvador-Bahia: Biodiesel Inovação e Desenvolvimento Regional, 2012. p. 849-850.

LÔBO, I. P.; FERREIRA, S. L. C.; CRUZ, R. S.. **Biodiesel: Parâmetro de Qualidade e Métodos Analíticos**. *Quím. Nova* 2009, V. 32, No. 6, 1596-1608.

LÓPEZ, J. M.; COTA, T. DEL N. J. G.; MONTERROSAS, E. E. G.; MARTÍNEZ, R. N.; GONZÁLEZ, V. M. DE LA C.; FLORES, J. L. A.; ORTEGA, Y. R.. **Kinetic study by ¹H nuclear magnetic resonance spectroscopy for biodiesel production from castor oil**. *Chemical Engineering Journal* 2011, V.178, 391-397.

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

MICHAEL, S.. **A review of the processes of biodiesel production**. *MMG 445 Basic Biotechnology. e Journal* 2008, V. 4, 61–65.

MORETTO, E.; FETT, R.. **Óleos e Gorduras vegetais: Processamento e análises**. Florianópolis-SC: EdUFSC, 1989. 2ª edição.

MOURA, C. V. R.; LIMA, J. R. O.; SILVA, R. B.; SILVA, C. C. M.; SANTOS, L. S. S.; MOURA, E. M.. **Biodiesel de Babaçu (*Orbignya sp.*) Obtido por via Etanólica**, *Quim. Nova* 2007, Vol. 30, No. 3, 600-603.

NETO, P. R. C.; PAULA, A. J. A.; KRÜGEL, M.; MIRANDA, J. P.; ROSSI, L. F. S.. **Utilização de Argilas para Purificação de Biodiesel**, *Quím. Nova* 2011, Vol. 34, No. 1, 91-95.

AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY (AOCS): **Method Ca 5a – 40 (Free fatty acids)** - Fats, Oils and Lipid Related Analytical Methods. 6 ed. (edited. By D. Firestone). AOCS Press, 2009.

AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY (AOCS): **Method Cc 7 – 25 (Refractive Index)** - Fats, Oils and Lipid Related Analytical Methods. 6 ed. (edited. By D. Firestone). AOCS Press, 2009.

PARENTE, E. J. S.. **Biodiesel – Uma aventura tecnológica num país engraçado**. Unigráfica: Fortaleza-CE (2003).

PEREIRA, Alessandra Félix da Costa. **Determinação Simultânea de Acidez, Índice de Refração e Viscosidade em Óleos Vegetais Usando Espectrometria NIR, Calibração Multivariada e Seleção de Variáveis**. 2007. 75 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal da Paraíba, Paraíba, 2007.

- QIU, F.; LI, Y.; YANG, D.; LI, X.; SUN, P.. **Biodiesel production from mixed soybean oil and rapeseed oil**, *Applied Energy* 2011, V. 88, 2050-2055.
- QUINTELLA, C. M.; TEIXEIRA, L. S. G.; KORN, M. G. A.; NETO, P. R. C.; TORRES, E. A.; CASTRO, M. P.; JESUS, C. A. C.. **Cadeia do Biodiesel da Bancada à Indústria: uma Visão Geral com Prospecção de Tarefas e Oportunidades para P&D&I**, *Quím. Nova* 2009, Vol. 32, No. 3, 793-808.
- RADWAN, M. S.; ISMAIL, M. A.; ELFEKY, S. M. S.; ABU-ELYAZEED, O. S. M.. **Jojoba methyl ester as a diesel fuel substitute: Preparation and characterization**. *Applied Thermal Engineering* 2007, V. 27, 314-322.
- RAMOS, L. P.; NETO, P. R. C.; ROSSI, L. F. S.; ZAGONEL, G. F.. **Produção de Biocombustível Alternativo ao Óleo Diesel Através da Transesterificação de Óleo de Soja Usado em Frituras**, *Quím. Nova* 2000, Vol. 23, No. 4, 531-537.
- SALLET, C. L.; ALVIM, A. M.. **Biocombustível: uma análise da evolução do biodiesel no Brasil**. *Economia & Tecnologia* 2011, Paraná, V. 7, N° 2, p. 141-154.
- SANTANA, G. C. S.. **Simulação e Análise de Custos na Produção de Biodiesel a partir de Óleos Vegetais**. Campinas-SP: Universidade Estadual de Campinas, 2008. Originalmente apresentada como tese de doutorado, 2008.
- SANTOS, C. D. et al.. **Estudo da pirólise de óleo de soja sobre peneiras moleculares micro e mesoporosas**, *Scientia Plena*, Vol. 5, 2009.
- SANTOS, Joselene Ribeiro de Jesus. **Biodiesel de Babaçu: Avaliação Térmica, Oxidativa e Mistura Binárias**. 2008. 117 f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal da Paraíba, Paraíba, 2008.
- SIVAKUMAR, P. et al.. **Optimization and kinetic studies on biodiesel production from underutilized *Ceiba pentandra* oil**, *Fuel* 2012.
- SOUZA, C. D. R. et al.. **Caracterização físico-química das misturas binárias de biodiesel e diesel comercializados no Amazonas**, *Acta Amazônica* 2009, Vol. 39, No. 2, 383-388.
- SOUZA, W. L.; FERRARI, R. A.; SCABIO, A.; BARCARO, P.. **Biodiesel de Óleo de Girassol e Etanol**, *Biomassa & Energia* 2005, Vol. 2, No. 1, 1-5.
- SUAREZ, P. A. Z.; SANTOS, A. L. F.; RODRIGUES, J. P.; ALVES, M. B.. **Biocombustível a Partir de Óleos e Gorduras: Desafios Tecnológicos para Viabilizá-los**, *Quím. Nova* 2009, Vol. 32, No. 3, 768-775.
- TAVARES, J. E. B.. **Cultivo de microalgas do gênero *Botryococcus* visando a produção de biodiesel**. Universidade de Lisboa, 2009. Originalmente apresentada como dissertação de mestrado, 2009.
- TEIXEIRA, M. C.; TAOUIL, D.S.G.. **Biodiesel: uma energia alternativa e verde**, *Vertices*, Campos dos Goytacazes, Rio de Janeiro, Vol. 12, No. 3, 17-40 (2010).

TIWARI, A. K.; KUMA, A.; RAHEMAN, H.. **Biodiesel production from jatropha oil (Jatropha curcas) with high free fatty acids: an optimized process.** *Biomass and Bioenergy* 2007, V. 31, 569–575.

ZATTA, L.; RAMOS, P. L.; WYPYCH, F.. Esterificação metílica de ácidos graxos utilizando a montmorilonita modificada com íons zircônio e sulfato como catalisador heterogêneo. In: *5º Congresso da Rede Brasileira de Tecn. de Biodiesel e 8º Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas, Óleos, Gorduras e Biodiesel*, V. 2, 2012, Salvador-Bahia. **Resumo...** Salvador-Bahia: Biodiesel Inovação e Desenvolvimento Regional, 2012. p. 849-850.

APÊNDICES

APÊNDICES

APÊNDICE A – Valores das propriedades de conversão, viscosidade, massa específica e ponto de fulgor dos testes feitos para o biodiesel produzido por via etílica.

Parâmetros Reacionais: *Temperatura 60 °C e Tempo de reação de 40 e 60 minutos.*

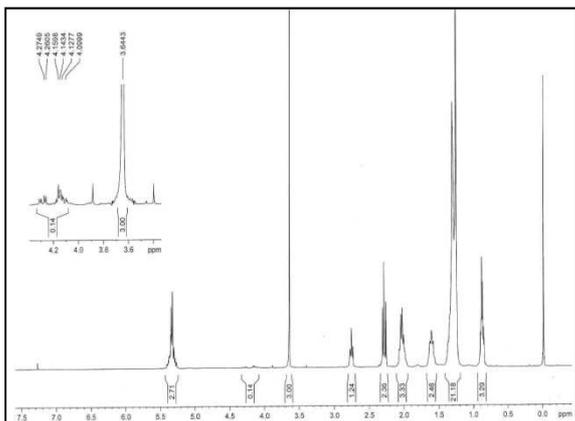
Caracteres	<i>Rota etílica</i>						Especificação ANP
	Temperatura (60 °C) Tempo (40 minutos)			Temperatura (60 °C) Tempo (60 minutos)			
Biodiesel	Can.	Soja	(Mamona:Canola) (20:80)	Can.	Soja	(Mamona:Canola) (20:80)	
Conversão (%)	96,3	94,0	78,3	96,0	90,5	81,9	96,5(mín.)
Viscosidade (mm ² /s)	5,04	4,90	6,49	5,08	6,11	5,93	3,0-6,0
Massa específica (Kg/m ³)	875,5	877,6	883,9	875,9	879,7	882,7	850-900
Ponto de fulgor (°C)	174,1	174,1	188,1	174,2	184,2	190,1	100 (mín.)

* Valores em negrito significa que estão dentro das especificações da ANP (04/2010).

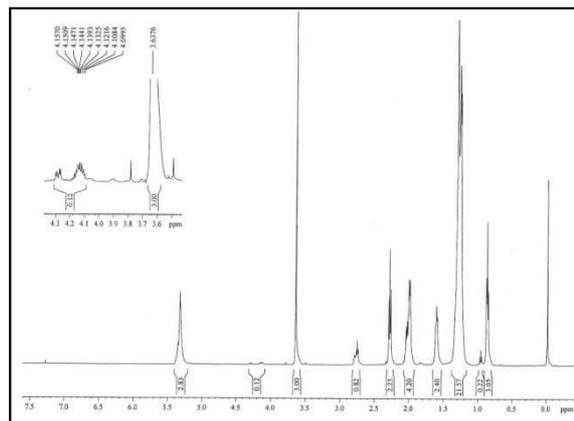
APÊNDICE B – Espectros de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN-¹H) dos ésteres metílicos produzidos.

Parâmetros Reacionais: *Temperatura ambiente (25 °C) e Tempo de reação (40 minutos)*

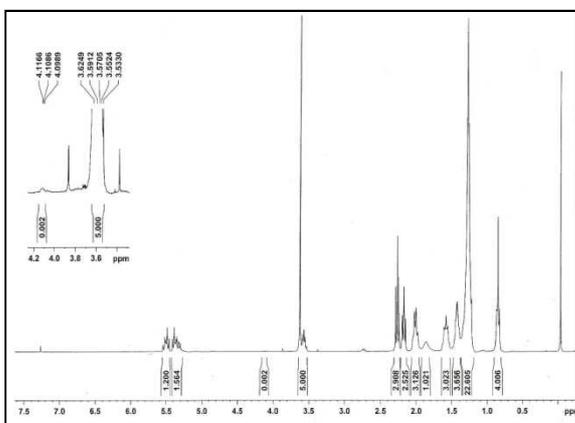
Biodieséis produzidos de óleos vegetais puros:



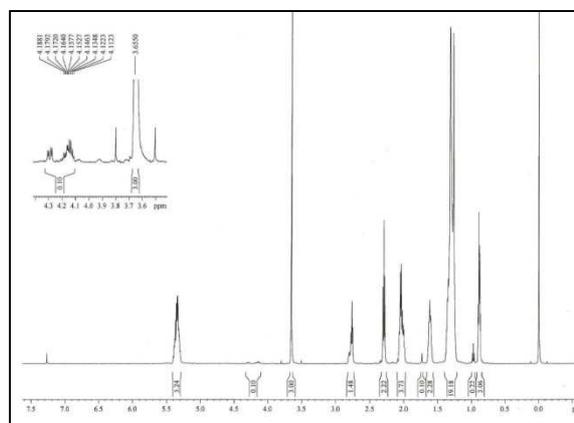
Espectro de RMN-¹H (300 MHz) do biodiesel de algodão



Espectro de RMN-¹H (500 MHz) do biodiesel de canola



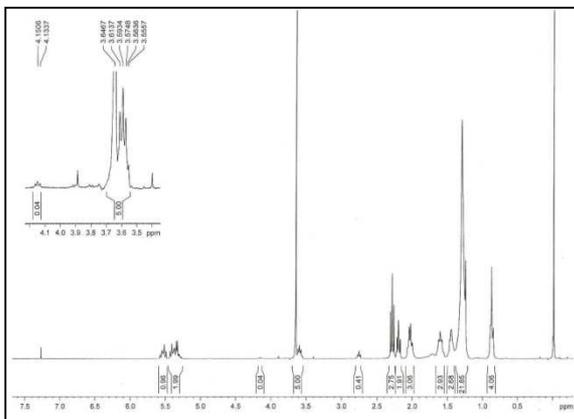
Espectro de RMN-¹H (300 MHz) do biodiesel de mamona



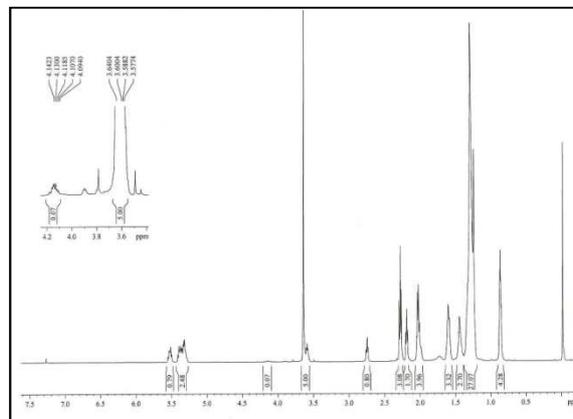
Espectro de RMN-¹H (500 MHz) do biodiesel de soja

Biodieseis produzidos dos blends de óleos vegetais:

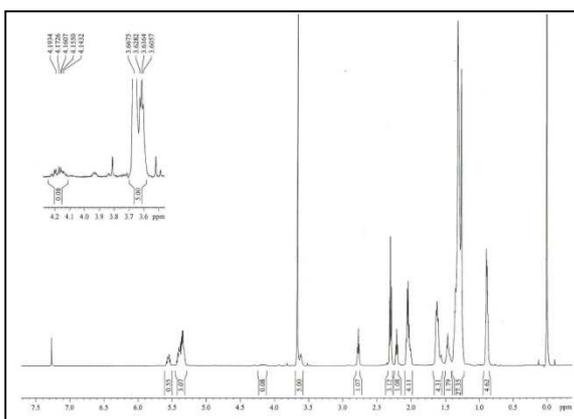
(mamona:algodão)



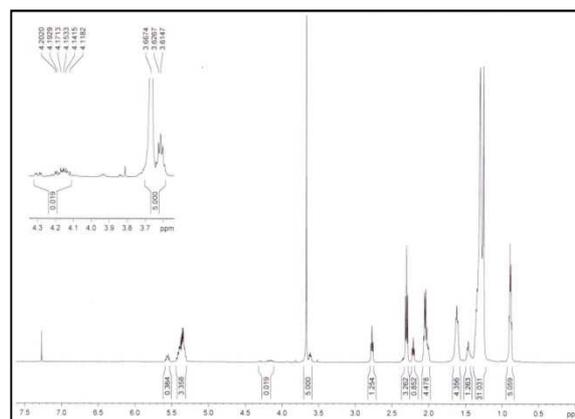
Espectro de RMN-¹H (300 MHz) de biodiesel do blend (80:20)



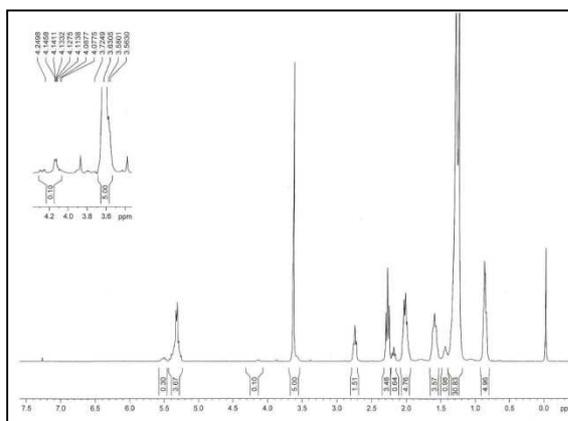
Espectro de RMN-¹H (500 MHz) de biodiesel do blend (60:40)



Espectro de RMN-¹H (500 MHz) de biodiesel do blend (40:60)

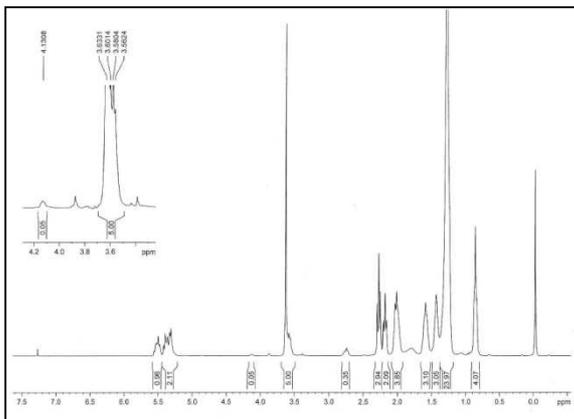


Espectro de RMN-¹H (500 MHz) de biodiesel do blend (30:70)

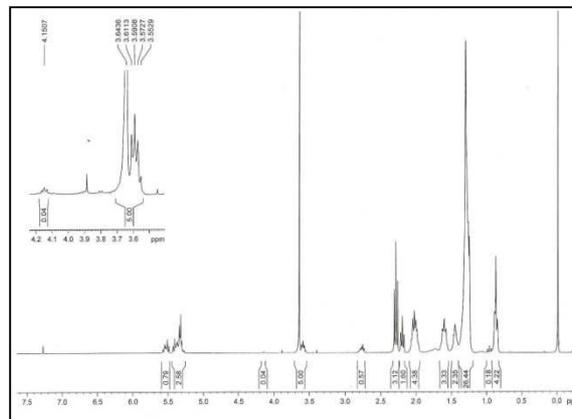


Espectro de RMN-¹H (500 MHz) de biodiesel do blend (20:80)

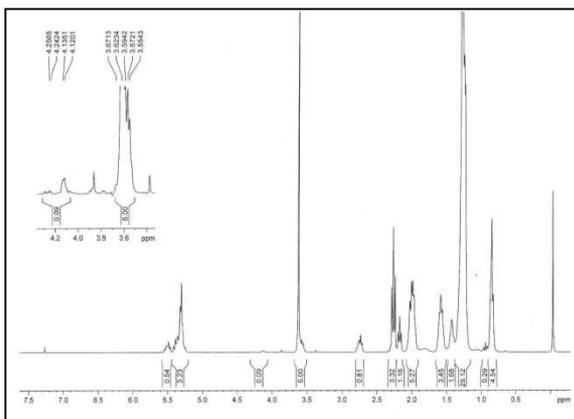
(mamona:canola)



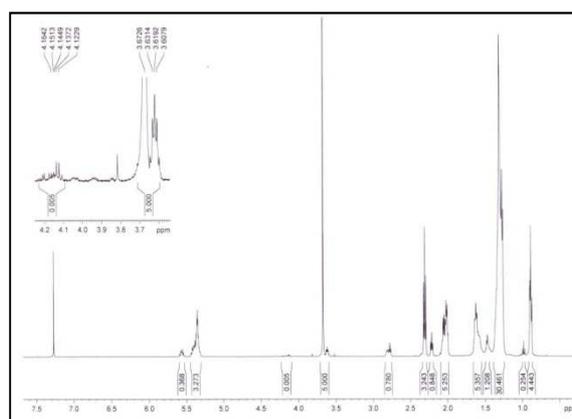
Espectro de RMN-¹H (300 MHz) de biodiesel do blend (80:20)



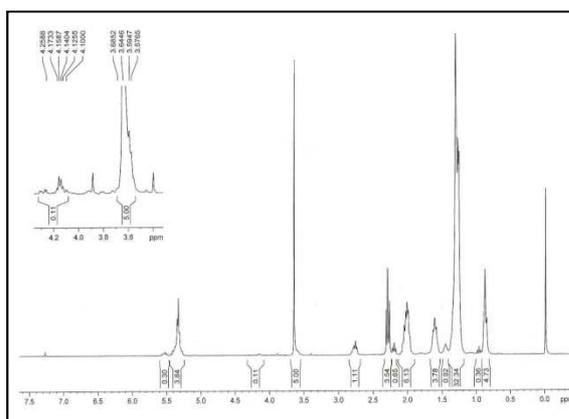
Espectro de RMN-¹H (300 MHz) de biodiesel do blend (60:40)



Espectro de RMN-¹H (300 MHz) de biodiesel do blend (40:60)

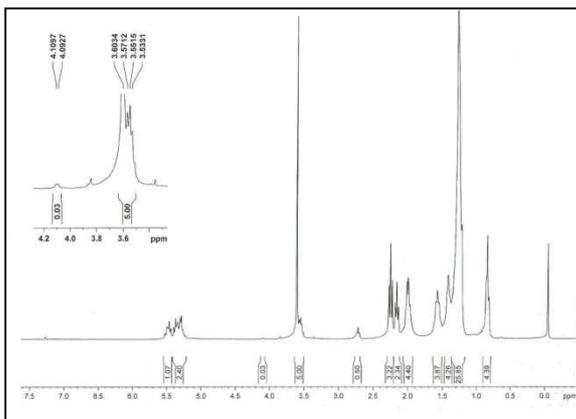


Espectro de RMN-¹H (500 MHz) de biodiesel do blend (30:70)

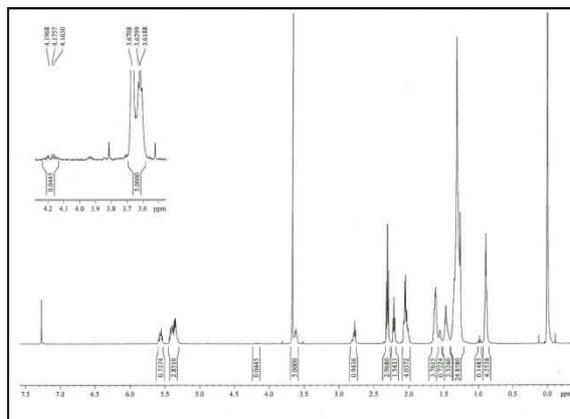


Espectro de RMN-¹H (300 MHz) de biodiesel do blend (20:80)

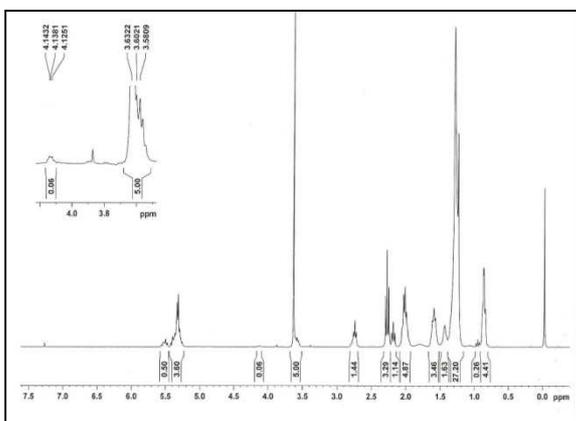
(mamona:soja)



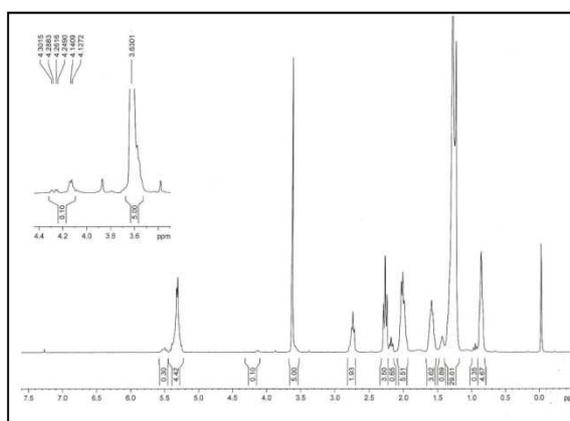
Espectro de RMN-¹H (300 MHz) de biodiesel do blend (80:20)



Espectro de RMN-¹H (500 MHz) de biodiesel do blend (60:40)



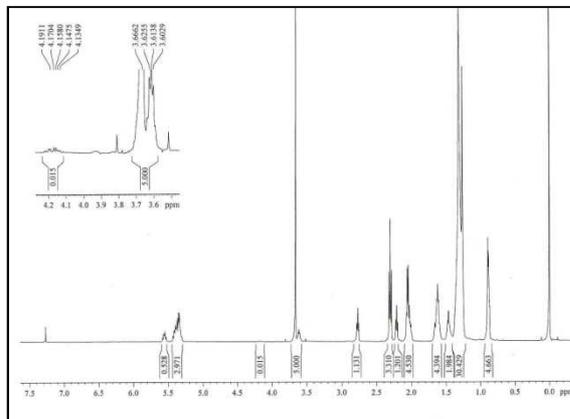
Espectro de RMN-¹H (300 MHz) de biodiesel do blend (40:60)



Espectro de RMN-¹H (300 MHz) de biodiesel do blend (20:80)

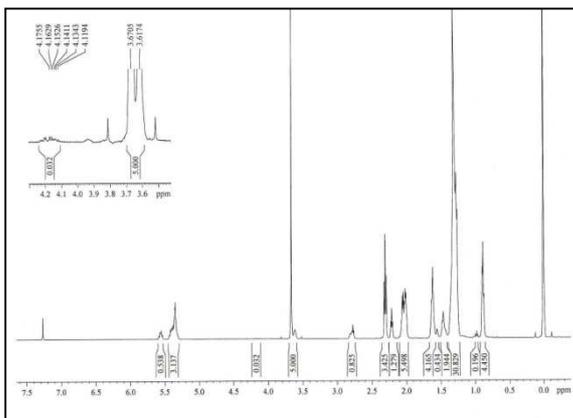
Parâmetros Reacionais: *Temperatura ambiente (60 °C) e Tempo de reação (40 minutos)*

(mamona:algodão)

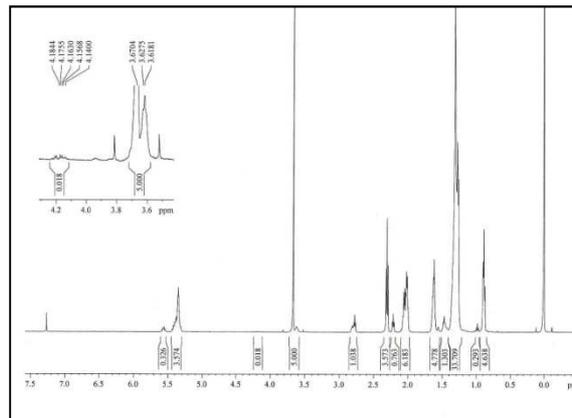


Espectro de RMN-¹H (500 MHz) de biodiesel do blend (40:60)

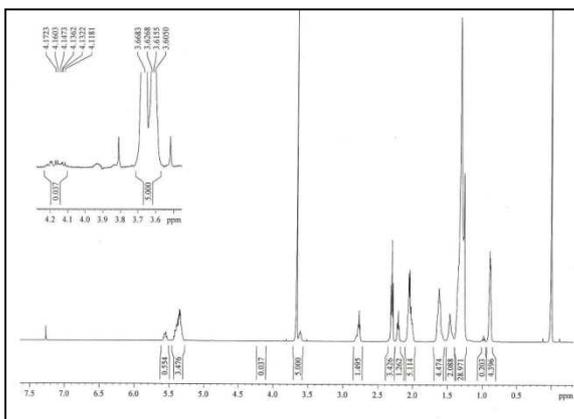
(mamona:canola)



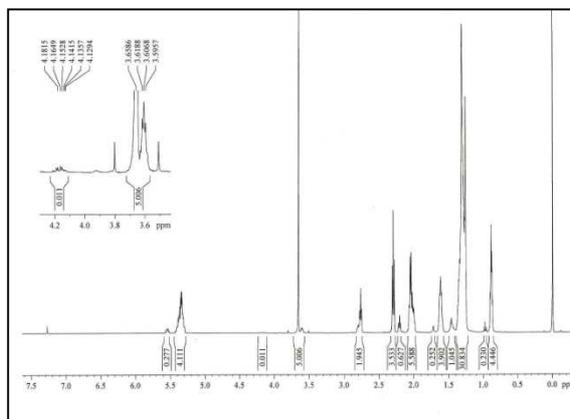
Espectro de RMN-¹H (500 MHz) de biodiesel do blend (40:60)



Espectro de RMN-¹H (500 MHz) de biodiesel do blend (20:80)

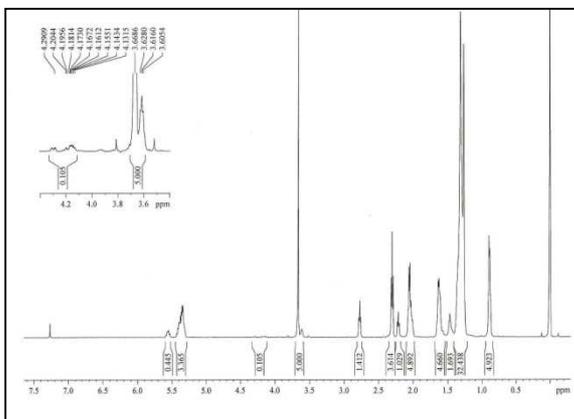
(mamona:soja)

Espectro de RMN-¹H (500 MHz) de biodiesel do blend (40:60)

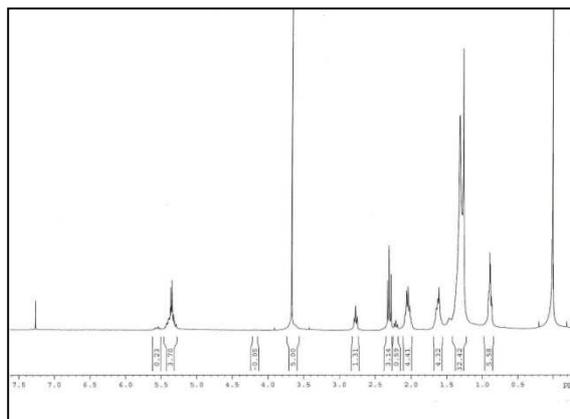


Espectro de RMN-¹H (500 MHz) de biodiesel do blend (20:80)

Parâmetros Reacionais: *Temperatura ambiente (60 °C) e Tempo de reação (60 minutos)*

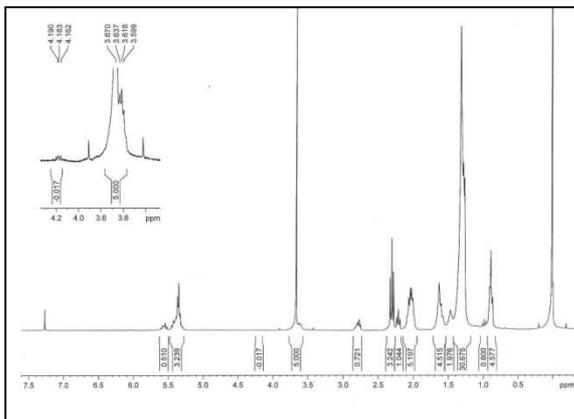
(mamona:algodão)

Espectro de RMN-¹H (500 MHz) de biodiesel do blend (40:60)

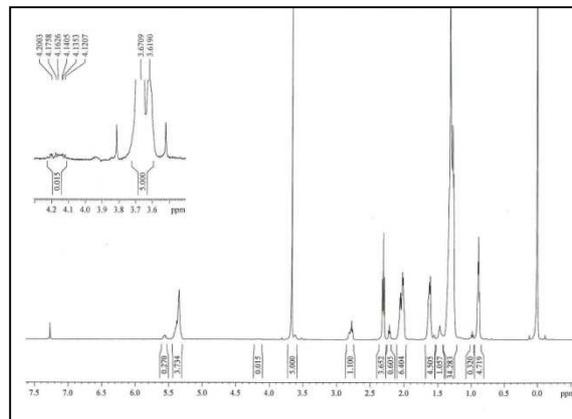


Espectro de RMN-¹H (300 MHz) de biodiesel do blend (20:80)

(mamona:canola)

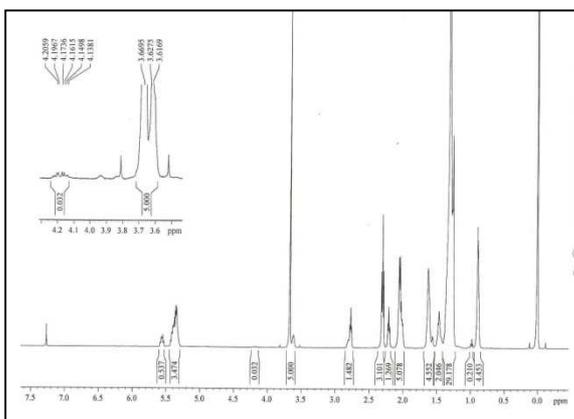


Espectro de RMN-¹H (300 MHz) de biodiesel do blend (40:60)

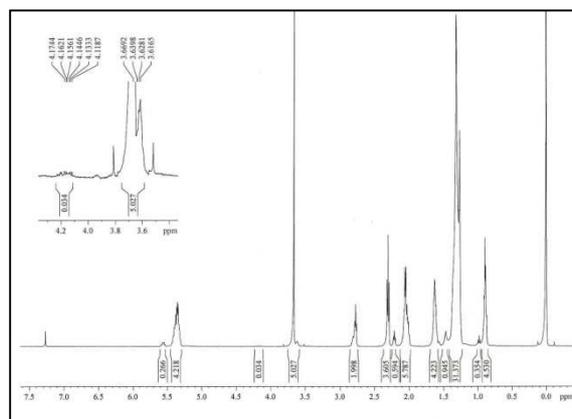


Espectro de RMN-¹H (500 MHz) de biodiesel do blend (20:80)

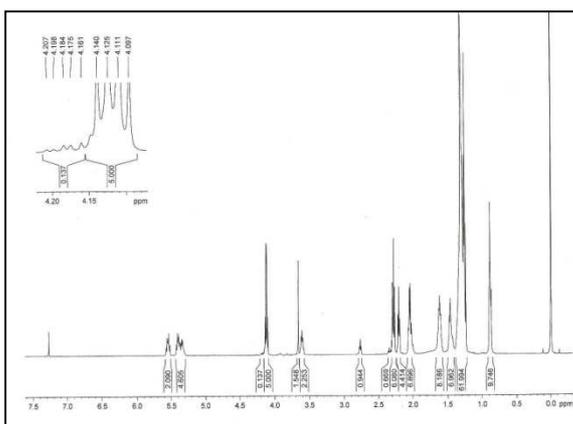
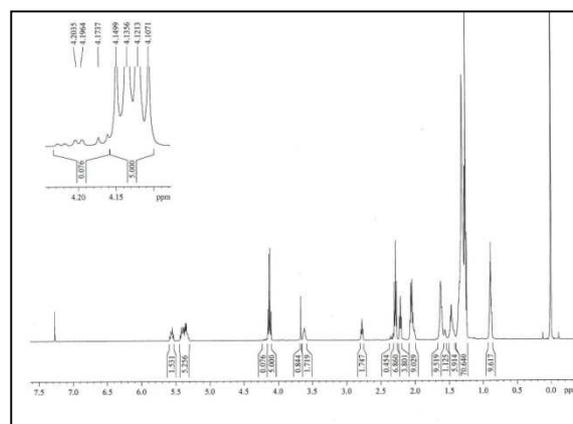
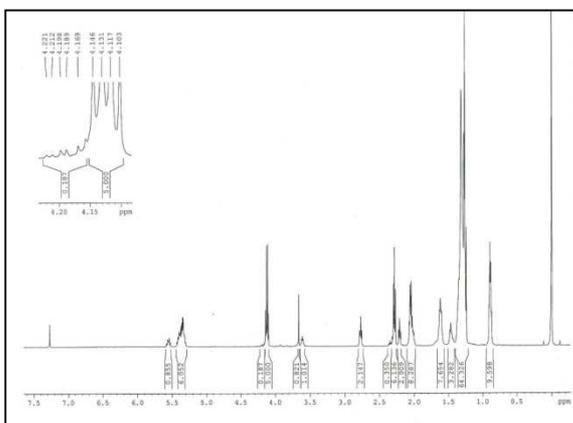
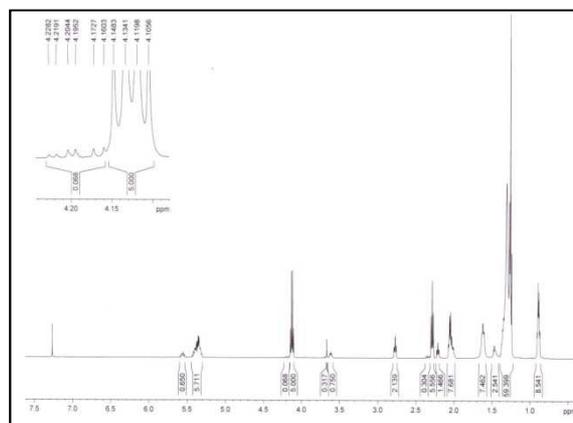
(mamona:soja)



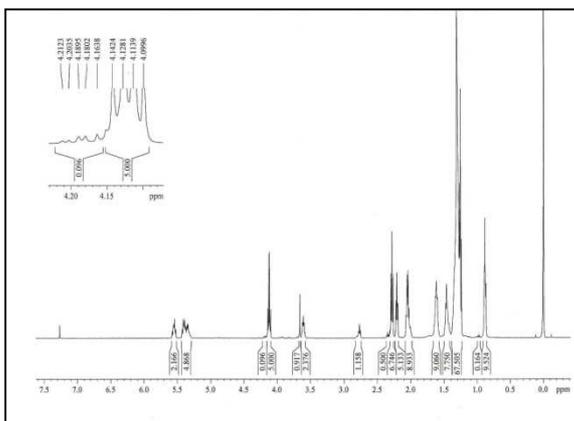
Espectro de RMN-¹H (500 MHz) de biodiesel do blend (40:60)



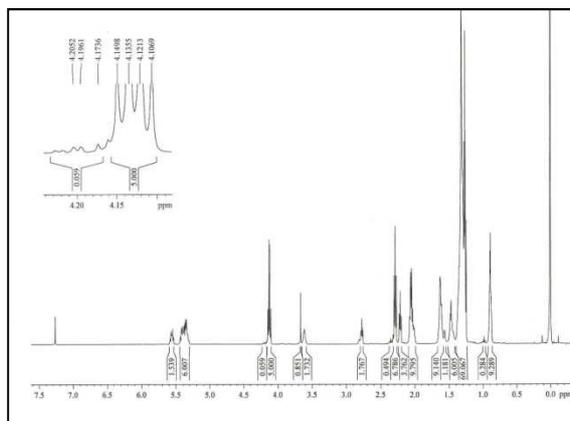
Espectro de RMN-¹H (500 MHz) de biodiesel do blend (20:80)

APÊNDICE C – Espectros de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN-¹H) dos ésteres etílicos produzidos.**Parâmetros Reacionais:** *Temperatura ambiente (60 °C) e Tempo de reação (5 minutos)***Biodieséis produzidos dos blends de óleos vegetais:****(mamona:algodão)****Espectro de RMN-¹H (500 MHz) de biodiesel do blend (80:20)****Espectro de RMN-¹H (500 MHz) de biodiesel do blend (60:40)****Espectro de RMN-¹H (500 MHz) de biodiesel do blend (40:60)****Espectro de RMN-¹H (500 MHz) de biodiesel do blend (30:70)**

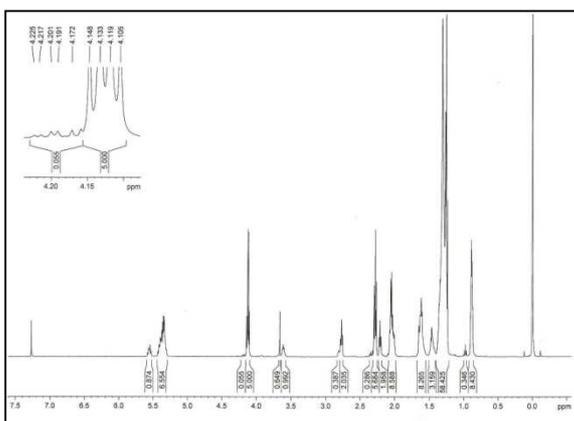
(mamona:soja)



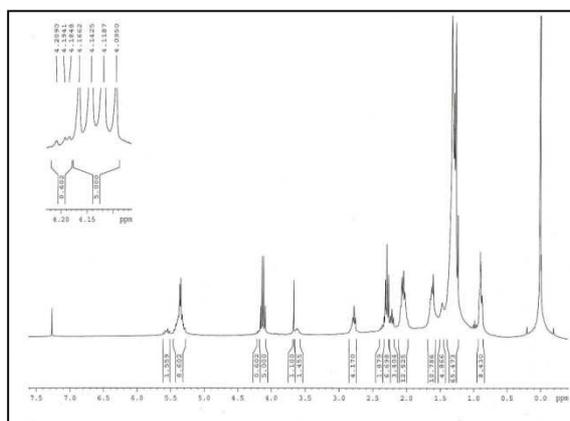
Espectro de RMN-¹H (500 MHz) de biodiesel do blend (80:20)



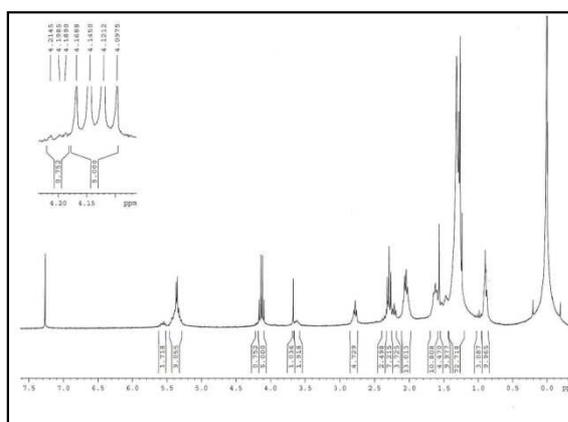
Espectro de RMN-¹H (500 MHz) de biodiesel do blend (60:40)



Espectro de RMN-¹H (500 MHz) de biodiesel do blend (40:60)



Espectro de RMN-¹H (300 MHz) de biodiesel do blend (30:70)



Espectro de RMN-¹H (300 MHz) de biodiesel do blend (20:80)