



PROGRAMA EQ-ANP

**Processamento, Gestão e Meio Ambiente na Indústria do
Petróleo e Gás Natural**



**Estudo do processo e da estabilização oxidativa
de biodiesel etílico**

Michelle Oliveira e Souza

Projeto Final de Curso

Orientadores

Prof. Maria José de O. C. Guimarães, D.Sc.

Prof. Peter R. Seidl, Ph.D.

Rafaela da Conceição Nascimento, M.Sc.

Março de 2014

ESTUDO DO PROCESSO E DA ESTABILIZAÇÃO OXIDATIVA DE BIODIESEL ETÍLICO

Michelle Oliveira e Souza

Projeto de Final de Curso submetido ao Corpo Docente do Programa Escola de Química/Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – Processamento, Gestão e Meio Ambiente na Indústria de Petróleo e Gás Natural, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Engenharia Química com ênfase na área de Petróleo e Gás Natural – Ênfase Biocombustível.

Aprovado por:

Eliana Mosse Alhadef, D.Sc.

Thais Delazare, D.Sc.

Rosângela da Silva Leonardo, M.Sc.

Orientado por:

Maria José de O. C. Guimarães, D.Sc.

Peter R. Seidl, Ph.D.

Rafaela da C. Nascimento, M.Sc.

Rio de Janeiro, RJ – Brasil

Março de 2014

Ficha Catalográfica

Nome do Autor. Souza, Michelle Oliveira

Estudo do processo e da estabilização oxidativa de biodiesel etílico/ Michelle Oliveira e Souza. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2014.

ix, 95 p.; il.

(Projeto Final) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2014.
Orientadores: Maria José de O. C. Guimarães, Peter R. Seidl e Rafaela da C. Nascimento.

1. Biodiesel. 2. Estabilidade. 3. Cardanol. 4. Projeto Final. (Graduação – UFRJ/EQ). 5. Maria José de O. C. Guimarães, D.Sc. - Peter R. Seidl, Ph.D. – Rafaela da C. Nascimento, M.Sc.

À minha família amada, ao meu namorado e à todos que me ajudaram nessa caminhada.

“A Virgem Maria é a bondade, a proteção, o perdão e a maior intercessora que temos junto a Jesus. Quando você estiver numa grande dificuldade, não tenha receio: peça à Mãe que o filho atende. Por isso mesmo ela é chamada de advogada nossa.”

Padre Marcelo Rossi

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, devo agradecer à Deus, pelo seu poder divino, à santíssima trindade e à Maria, mãe de Jesus, intercessora junto à Cristo.

Ao apoio financeiro da Agência Nacional do Petróleo – ANP – e da Financiadora de Estudos e Projetos – FINEP – por meio do Programa de Recursos Humanos da ANP para o Setor de Petróleo e Gás – PRH-ANP/MCT, em particular ao PRH 13, da Escola de Química - Processamento, Gestão e Meio Ambiente na Indústria do Petróleo e Gás Natural.

Aos meus orientadores Maria José Guimarães, Peter Seidl, por todo o apoio dado durante o projeto. À Rafaela Nascimento, por ter me ajudado em toda parte experimental, pelos conselhos e almoços.

Ao técnicos do laboratório DPO, Yasmin e Alexander, que sempre tiveram dispostos a me ajudar e bater papo nos momentos de folga. Às pessoas que estiveram presentes no laboratório e que se fizeram presentes.

À professora Katia Zacur (UFF) pelas análises de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (^1H RMN).

Ao professor Donato A. G. Aranda (UFRJ) e sua equipe, principalmente à Cristiane M. S. Gorgônio pelas análises de cromatografia gasosa.

À professora Suely P. Freitas (UFRJ) e sua aluna Isabelle Santana pelas análises de estabilidade no equipamento Rancimat.

À minha família, minha mãe e amiga Denise, por toda a força que me deu para continuar lutando, à minha irmã e amiga Karla, por todos os conselhos e apoio, aos meus avós e amigos Manoel e Neyde, por acreditarem em mim e por todos os almoços deliciosos de domingo.

Ao meu namorado João Phelipe Barcelos, por todo o amor e companheirismo.

Ao meu cunhado Rafael Amorim, pelas palavras de incentivo.

Aos meus queridos amigos da UFRJ Bruno Bardano, Camila Dias, Carolina Alves, Lucas Xavier, Monique Mendes e Natalia Nogueira que estiveram presentes nos melhores e piores momentos da graduação.

Resumo do Projeto Final apresentado à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Engenheira Química com ênfase na área de Petróleo e Gás Natural – Ênfase Biocombustível.

ESTUDO DO PROCESSO E DA ESTABILIZAÇÃO OXIDATIVA DE BIODIESEL ETÍLICO

Michelle Oliveira e Souza

Março, 2014.

Orientadores: Prof. Maria José de O. C. Guimarães, D.Sc.

Prof.: Peter R. Seidl, Ph.D.

Rafaela da C. Nascimento, M.Sc.

Motivado pela busca de fontes renováveis, biocombustíveis líquidos vem sendo estudados para a mistura ou substituição de combustíveis provenientes de fonte fóssil. Nesse cenário, destaca-se a produção de biodiesel no Brasil. O biodiesel tem a vantagem de gerar menos emissões, é proveniente de matéria-prima renovável, encontrada em abundância no país e pode ser utilizado nos motores a ciclo diesel sem necessidade de nenhuma modificação no motor. O diesel é um dos combustíveis mais utilizados no mundo e o Brasil é importador desse combustível. Assim, destaca-se a importância da produção do biodiesel e manutenção da qualidade para sua aceitação e comercialização do mesmo. A possibilidade de oxidação é uma desvantagem inerente do biodiesel. Esse processo pode ocorrer devido à insaturações da matéria-prima e é catalisado quando exposto ao ar, luz, calor e traços de metais. O objetivo deste trabalho foi sintetizar e caracterizar o biodiesel utilizando o óleo de soja (matéria-prima com presença de insaturações) através da rota etílica, a fim de obter um combustível mais “limpo” e aditivar o produto obtido com um antioxidante também proveniente de fonte renovável. Foi realizado um planejamento experimental variando três fatores: razão molar, tempo e temperatura, tendo como fator de resposta, a conversão. Os produtos obtidos foram analisados através de métodos cromatográfico e espectroscópicos. A determinação da massa específica foi utilizada para calcular a conversão da reação. Os resultados indicaram que a condição ótima para a reação de transesterificação foi razão molar = 15,5:1; tempo = 3 horas e temperatura > 60°C. A estabilidade oxidativa revelou que o aditivo cardanol não foi eficiente na concentração de 150 ppm na ausência de metal aço carbono P110. Na presença de metal, o tempo de indução diminui, porém o antioxidante influenciou positivamente na resistência à oxidação.

Abstract of a Final Project presented to Escola de Química/UFRJ as partial fulfillment of the requirements for the degree of Chemical Engineer with emphasis on Biofuels.

PROCESS STUDY AND OXIDATIVE STABILITY OF BIODIESEL ETHYLIC

Michelle Oliveira e Souza

March, 2014.

Supervisors: Prof. Maria José de O. C. Guimarães, D.Sc.

Prof.: Peter R. Seidl, Ph.D.

Rafaela da C. Nascimento, M.Sc.

Motivated by the search for renewable sources, liquid biofuels have been studied for blend or substitution of fuels from fossil source. In this scenario, the Brazilian production of biodiesel stands out. The biodiesel has the advantage of producing less emissions, being produced from renewable raw materials found in abundance in the country and can be used in diesel cycle engines without requiring any modification to the engine. Diesel is one of the most utilized fuels in the world and Brazil imports this fuel. This way, the importance of the production of biodiesel stands out, especially for the maintenance of its quality standards for commercialization and acceptance throughout the world. The oxidation possibility is an inherent disadvantage of the biodiesel. This process can occur due to raw material unsaturation and is catalysed when exposed to air, light, heat and traces of metals. The objective of this project is to synthesize and characterize biodiesel using soybean oil (raw material with unsaturations along the carbon chains) through the ethylic route. This was done in order to get a "cleaner" fuel as well as to additivate the product obtained with an antioxidant also from source renewable. An experimental design was carried out by varying three factors: molar ratio, time and temperature, with the response factor being the conversion values. The products obtained were analyzed by chromatographic and spectroscopic methods. The determination of density was used to calculate the conversion of the reaction. The results indicated that the optimum conditions of the transesterification reaction were when molar ratio = 15,5:1, time = 3 hours at a temperature > 60 ° C. The oxidative stability revealed that the additive cardanol was not efficient at a concentration of 150 ppm in the absence of metal carbon steel P110. In the presence of metal, the induction time decreased but the antioxidant influenced positively on the oxidation resistance.

ÍNDICE

CAPÍTULO I – INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	1
I.1 INTRODUÇÃO	1
I.2 OBJETIVOS.....	4
I.2.1 OBJETIVO GERAL	4
I.2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	4
I.3 ESTRUTURAÇÃO DO TRABALHO	5
CAPÍTULO II – CARACTERÍSTICAS E PROPRIEDADES DE BODIESEL	6
II.1 HISTÓRICO DOS BIOCOMBUSTÍVEIS	6
II.2 PRINCIPAIS ASPECTOS RELACIONADOS À SÍNTESE DE BODIESEL	8
II.2.1 ÓLEOS E GORDURAS	8
II.2.2 MATÉRIAS PRIMAS.....	8
II.2.3 REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO.....	13
II.2.4 ÁLCOOL	17
II.3 PROCESSO PRODUTIVO COMERCIAL	19
II.4 ESPECIFICAÇÕES DO BODIESEL	20
II.5 MÉTODOS ANALÍTICOS PARA CARACTERIZAÇÃO DE BODIESEL	22
II.5.1. MÉTODOS CROMATOGRÁFICOS	23
II.5.2. MÉTODOS ESPECTROSCÓPICOS DE INFRAVERMELHO (IR).....	24
II.5.3. RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR.....	27
II.6 ASPECTOS ECONÔMICOS DE BIOCOMBUSTÍVEIS	30
CAPÍTULO III – PROCESSO OXIDATIVO E OS ANTIOXIDANTES	35
III.1 PROCESSO OXIDATIVO	35
III.1.1 AUTO-OXIDAÇÃO	35
III.1.2 FOTO-OXIDAÇÃO.....	37
III.1.3 OXIDAÇÃO TÉRMICA	37
III.2 MÉTODO PARA DETERMINAÇÃO DA ESTABILIDADE OXIDATIVA.....	38
III.3 ANTIOXIDANTES.....	40
III.3.1 CLASSIFICAÇÃO E DESCRIÇÃO	41
III.3.2 CARDANOL	43
CAPÍTULO IV – METODOLOGIA EXPERIMENTAL	47

IV.1	MATERIAIS.....	48
IV.1.1.	REAGENTES	48
IV.1.2.	EQUIPAMENTOS.....	48
IV.2	SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO BIODIESEL.....	49
IV.2.1.	PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL	49
IV.2.2.	SÍNTESE DO BIODIESEL ETÍLICO DE SOJA	51
IV.2.3.	CÁLCULO DA CONVERSÃO DO BIODIESEL ETÍLICO.....	54
IV.2.4.	CARACTERIZAÇÃO DO BIODIESEL ETÍLICO	58
IV.2.5.	TESTE DE ESTABILIDADE OXIDATIVA.....	60
CAPÍTULO V – RESULTADOS E DISCUSSÃO		62
V.1	SÍNTESE E CONVERSÃO DE BIODIESEL ETÍLICO	62
V.1.1	CONVERSÃO PELA METODOLOGIA VOLUMÉTRICA	64
V.1.2	CONVERSÃO POR RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE HIDROGÊNIO (¹ H RMN)	65
V.2	CARACTERIZAÇÃO DO BIODIESEL.....	68
V.2.1.	ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO MÉDIO (FIR).....	68
V.2.2.	ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO PRÓXIMO (NIR)	73
V.2.3.	RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE HIDROGÊNIO (¹ H RMN)	76
V.2.4.	CROMATOGRAFIA GASOSA (CG).....	79
V.3	RESULTADO DOS ENSAIOS DE ESTABILIDADE.....	81
V.4	ANÁLISE ESTATÍSTICA DO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL	85
CAPÍTULO VI - CONCLUSÕES		87
CAPÍTULO VII – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS		89
CAPÍTULO VIII – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS		90

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

I.1 INTRODUÇÃO

A Lei nº 11.097/2005 que introduziu o biodiesel na matriz energética brasileira, define que “biocombustíveis são derivados de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna, ou, conforme regulamento, para outro tipo de geração de energia, que possa substituir, parcial ou totalmente, combustíveis derivados de petróleo e gás natural”. Consideram-se fontes de energia renováveis favoráveis quando se diz respeito à sustentabilidade e impactos ambientais positivos, já que emitem menor quantidade de CO₂, materiais particulados e hidrocarbonetos. (ANP, 2005)

Neste cenário, como exemplos da produção de biocombustíveis no Brasil, pode-se citar o etanol, extraído de cana-de-açúcar, o biogás, proveniente da decomposição de matéria orgânica, biocombustíveis de aviação e o biodiesel. Este último é produto da reação de transesterificação de óleos vegetais ou gordura animal com álcool de cadeia curta, na presença de um catalisador. O biodiesel é composto por longas cadeias de ésteres saturadas ou insaturadas, sendo biodegradável.

Atualmente, o percentual autorizado para a mistura de biodiesel ao diesel é de 5%, mas há previsão de aumento para 7%. Devido a crescente demanda de solicitação para o aumento da porcentagem do biodiesel ao diesel, em 2012, a agência reguladora, ANP (Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis) autorizou através da resolução nº 23, o uso experimental em frotas cativas ou em equipamento de uso industrial (equipamento para queima do produto por meio de processo de combustão em fontes fixas).

Em relação aos fatores sócios econômicos, os biocombustíveis surgem como um estímulo à inserção da agricultura familiar. Em contrapartida, há competitividade entre o setor alimentício e energético. O mercado de biocombustíveis vem crescendo aceleradamente no mundo inteiro,

com potencial promissor nos setores sociais, ambientais e tecnológicos. Com a busca de combustíveis alternativos ao petróleo, que possuam vantagens ambientais, cresce a necessidade de estudos a fim de aperfeiçoar a qualidade e eficiência dos combustíveis provenientes de fontes renováveis.

Devido ao baixo custo do metanol e de sua maior eficiência, ele é o mais utilizado no processo de síntese do biodiesel. Já o processo de produção de biodiesel etílico, ao contrário do biodiesel metílico, é mais complexo e apresenta menor eficiência devido ao efeito dispersante da glicerina no biodiesel, promovido pelo etanol, o que dificulta o processo de separação e purificação e conseqüentemente de obtenção das especificações técnicas para este combustível. Todavia, isso não inviabiliza a produção de biodiesel etílico que atenda as especificações de qualidade impostas pela ANP. A usina Fertibom produz biodiesel etílico em escala comercial a partir de diversas oleaginosas, através de tecnologia própria denominada T-Max. Entretanto, a literatura técnica relativa à síntese e caracterização de biodiesel via rota etílica ainda é incompleta, necessitando portanto, de mais estudos sistemáticos.

O biodiesel, que possui propriedades físicas muito semelhantes as do diesel, combustível fóssil amplamente empregado em diversos setores, pode ser utilizado como aditivo ao diesel de petróleo. A utilização da mistura biodiesel/diesel pode ser realizada sem que haja necessidade de modificação nos motores a diesel convencionais, desde que seja adicionado na proporção autorizada pela ANP. Entretanto, apresenta menor estabilidade química, devido a sua biodegradabilidade e a redução de enxofre, levando ao aumento de bactericidas naturais, gerando alta susceptibilidade à oxidação lipídica (VALLE, 2007). Ao contrário dos combustíveis fósseis que são relativamente inertes e mantêm as suas características essenciais pouco alteradas, o biodiesel degrada-se ao longo do tempo devido ao seu contato com contaminantes, tanto de natureza inorgânica, quanto microbiana, sendo a oxidação decorrente da sua exposição ao ar atmosférico, um dos principais problemas a que está sujeito (LOMONACO *et al*, 2012).

É primordial o atendimento às boas práticas de manuseio, armazenamento e transporte que constam na norma ABNT NBR 15.512. A norma estabelece os requisitos e procedimentos para manter a qualidade de biodiesel ou mistura de biodiesel ao diesel. A não realização dessas práticas acarreta na maior possibilidade de deterioração e formação de material insolúvel que levam à obstrução de filtros e injetores. Em relação ao transporte e armazenamento, deve-se

evitar a utilização de materiais à base de cobre, chumbo, titânio, zinco, aços revestidos, bronze e latões. Quando o biodiesel entra em contato com esses materiais, pode ocorrer formação de sedimentos decorrentes de reação de oxidação (ANP, 2010).

Devido à higroscopicidade do biodiesel, característica inerente do mesmo, é favorecida a incorporação de umidade. A presença de água livre gera formação de depósitos, tanto decorrentes da borra química quanto do crescimento microbiano de bactérias e fungos, podendo causar entupimento de filtros e corrosão metálica (ANP, 2010)

Por se tratar de um processo complexo, a degradação do biodiesel depende de diversos fatores, tais como, a matéria-prima utilizada, o grau de insaturação e os contaminantes. Ácidos graxos saturados são mais estáveis que os insaturados. A presença de insaturações favorece processos oxidativos. Na produção do biodiesel, através da transesterificação via catálise básica homogênea, a natureza e a proporção das cadeias graxas permanecem praticamente inalteradas em relação à matéria-prima. Como consequência tem-se o aumento da viscosidade e a elevação da acidez, resultando na produção de gomas e de compostos poliméricos indesejáveis (KNOTHE, 2006).

No Brasil, a matéria-prima mais utilizada na produção de biodiesel é a soja. Ela também é uma das oleaginosas que apresenta um alto grau de insaturação, característica indesejada que facilita a auto-oxidação. Medidas preventivas podem retardar o processo de oxidação como, por exemplo, manter os tanques de armazenamento no limite máximo permitido, reduzindo assim a quantidade de ar em contato com o combustível, manter os tanques secos, protegidos da luz e de temperaturas extremas e isento de contaminantes como metais (ANP, 2010).

Visando aumentar a estabilidade do biodiesel, a adição em pequenas quantidades de substâncias com ação antioxidante retarda o processo oxidativo, melhorando assim, a qualidade do combustível. Esses aditivos tem a capacidade de aumentar propriedades positivas existentes, e suprimir as características indesejadas. O uso de aditivos está presente em outros setores industriais como alimentício e farmacêutico (RODRIGUES FILHO, 2010).

Os antioxidantes podem ser de origem natural ou sintética. Entre os principais e mais utilizados antioxidantes sintéticos, incluem-se o butil-hidroxianisol (BHA), butil-hidroxitolueno (BHT), terc-butil-hidroquinona (TBHQ) e propil galato (PG). Esses também, foram citados em

uma série de estudos e são importantes exemplos de aditivos com ação antioxidante (FOOD INGREDIENTS BRASIL, 2009). Comercialmente, o TBHQ é o antioxidante de biodiesel mais empregado.

Estudos recentes revelam que constituintes fenólicos do líquido da casca da castanha de caju (LCC), um subproduto do processamento industrial do caju, possuem poder antioxidante sobre óleos minerais e polímeros. O cardanol, um dos componentes extraído do LCC, pode ser utilizado a fim de aumentar a estabilidade do biodiesel (AMORATI *et al*, 2011)

O Brasil tem potencial para estabelecer uma política ambiental forte, incentivando a agricultura e a utilização de biocombustíveis. O biodiesel é um combustível que é produzido utilizando matéria-prima renovável. Nesse sentido, a utilização da rota etílica no processo de transesterificação de oleaginosas e/ou gordura animal e o uso de um aditivo antioxidante renovável reforça a intenção de produção de um combustível mais “verde”/limpo.

I.2 OBJETIVOS

I.2.1 OBJETIVO GERAL

Face ao exposto, este trabalho teve como objetivo principal estudar o processo de produção de biodiesel através da reação de transesterificação, via rota etílica, e também avaliar sua estabilidade oxidativa frente a um aditivo “verde”.

I.2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Os objetivos específicos para o desenvolvimento do presente trabalho foram:

- Sintetizar biodiesel através da rota etílica utilizando catálise básica homogênea.
- Otimizar as condições de síntese através de um planejamento de experimentos.

- Caracterizar o biodiesel produzido utilizando técnicas espectroscópicas de FTIR, NIR, ^1H RMN e cromatografia gasosa.
- Testar o desempenho de um aditivo proveniente de fonte renovável, utilizando a técnica de Rancimat.
- Testar a influência da presença de metal na estabilidade oxidativa, na presença e ausência de um aditivo de fonte renovável (Cardanol), utilizando a técnica do Rancimat.

I.3 ESTRUTURAÇÃO DO TRABALHO

Este trabalho está estruturado em oito Capítulos. Este primeiro Capítulo apresentado contém a introdução e os objetivos. A fundamentação teórica está presente nos Capítulos II e III, sendo que o Capítulo II aborda sobre aspectos do biodiesel, histórico, dados econômicos, preparação e propriedades que devem ser alcançadas para aumentar a qualidade do combustível. Enquanto o Capítulo III apresenta conceitos de processo oxidativo e aditivos que aumentam a estabilidade do biodiesel. A metodologia experimental está descrita no Capítulo IV. No Capítulo V estão os dados experimentais obtidos com a discussão dos resultados. As conclusões são apresentadas no Capítulo VI. Finalmente, as sugestões para trabalhos futuros e as referências bibliográficas estão descritas nos Capítulos VII e VIII, respectivamente.

CAPÍTULO II

CARACTERÍSTICAS E PROPRIEDADES DE BIODIESEL

II.1 HISTÓRICO DOS BIOCOMBUSTÍVEIS

Em 1900, ocorreu a feira universal de Paris, realizada para celebrar as conquistas do século. A companhia Otto, por solicitação do governo francês imaginou a possibilidade de utilizar amendoim, planta produzida em grande escala nas colônias africanas, para a produção de energia, apresentou seu motor diesel movido à esta oleaginosa, sem que nenhuma modificação no motor fosse necessária. Nessa primeira demonstração, realizada por Rudolf Diesel, também foi observado que o consumo do óleo vegetal foi bastante similar ao consumo do petróleo (SONGSTAD *et al.*, 2009).

Segundo Knothe (2006), aparentemente, o primeiro relato do que é hoje conhecido como biodiesel foi em 1937 através da patente concedida ao pesquisador G. Chavanne (Universidade de Bruxelas, Bélgica), onde é descrito o uso de ésteres etílicos de óleo de palma como combustível análogo ao diesel mineral. Entretanto, o termo “biodiesel” foi encontrado na literatura técnica especializada apenas em 1988, cujo autor do trabalho (*Development of Biodiesel Fuel*) era chinês.

Com a primeira crise do petróleo, em 1973, provocada por fatores geopolíticos, todos os países importadores desse produto foram afetados pelos preços super inflacionados. O Brasil importava cerca de 80% do petróleo utilizado. O governo brasileiro teve que adotar medidas para tentar minimizar a crise político econômica (POUSA *et al.*, 2007).

O Programa Nacional do Álcool (Proálcool), criado em 1975 pelo decreto nº 76.593, foi uma alternativa bem sucedida do governo federal. O objetivo foi estimular a produção do álcool, visando o atendimento das necessidades do mercado interno e externo e da política de combustíveis automotivos. Apesar de hoje a produção de álcool estar estagnada, esse programa

teve vital importância nas duas maiores crises de abastecimento geradas pelas crises de petróleo (1973 e 1979).

Outra medida que o governo federal tomou foi o lançamento do Programa PRÓ-ÓLEO, elaborado pela Comissão Nacional de Energia, por meio da Resolução nº 007 de 22 de outubro de 1980. Essa alternativa fracassada visava implementar a produção de óleos vegetais na matriz energética. A substituição do óleo diesel por óleo vegetal in natura mostrou-se inviável, segundo estudos realizados. Essa inviabilidade ocorre principalmente devido às características físico-químicas do óleo vegetal, como elevada viscosidade, baixa volatilidade e menor desempenho do motor (POUSA *et al.*, 2007).

A preocupação ambiental leva empresas e pessoas à necessidade de um mundo sustentável. A 1ª Conferência ECO-92 abordou o agravamento da situação ambiental. Em 1997, países desenvolvidos assumiram o compromisso de reduzir a emissão de gases que agravam o efeito estufa através do Protocolo de Kyoto. Na busca por uma energia limpa e renovável, os biocombustíveis voltam a ser uma boa opção de pesquisa, devido à menor emissão de gases que contribuem para o efeito estufa.

Em 1998, a ANP autorizou a realização de testes com outros combustíveis alternativos, dentre eles o biodiesel. Com o ressurgimento de novas investigações, o governo criou em 2002, através do Ministério de Ciência e Tecnologia (MCT), o PROBIODIESEL. Na oportunidade, foi sugerido como meta a presença de 5% de ésteres de ácidos graxos no diesel comum até 2005 e teores de 20% até 2020 (POUSA *et al.*, 2007).

O Brasil possui grande vantagem no que diz respeito à matéria-prima. A partir de 2003, o governo Lula autorizou a produção de biodiesel, sem preferência de rota. Em 2004, o governo criava o Programa Nacional Para Produção e Uso do Biodiesel no Brasil (PNPB), com objetivo de viabilizar a produção de biodiesel, garantindo paralelamente a inclusão social e o desenvolvimento regional. Em 2005, foi lançado o Programa Nacional de Biodiesel, introduzindo o biodiesel na matriz energética, segundo a lei 11.097. Hoje, a proporção de biodiesel ao diesel é de 5%. A ANP ficou responsável em estruturar o setor. Como se trata de uma reguladora, cabe a ela controlar a qualidade dos combustíveis comercializados no Brasil (PADULA *et al.*, 2012).

II.2 PRINCIPAIS ASPECTOS RELACIONADOS À SÍNTESE DE BIODIESEL

II.2.1 ÓLEOS E GORDURAS

Óleos e gorduras pertencem à classe dos lipídeos e são insolúveis em água (hidrofóbicos). Os principais constituintes dos óleos vegetais são ácidos graxos esterificados com glicerol, os triacilgliceróis e pequenas quantidades de mono e dialciligliceróis. Ácidos graxos são compostos de cadeia alifática com grupo carboxílico presente na sua estrutura. Os sítios mais reativos da molécula são o grupo carboxila e a insaturação. Possuem de uma a quatro insaturações na cadeia carbônica e podem se apresentar na forma líquida ou sólida. As gorduras são sólidas, à temperatura ambiente, devido a sua constituição em ácidos graxos saturados (REDA e CARNEIRO, 2007).

II.2.2 MATÉRIAS PRIMAS

Há uma grande variedade de oleaginosas fontes de óleo vegetal. O Brasil destaca-se pela grande diversidade de matéria-prima, sendo um grande promissor na produção de biocombustíveis e derivados de óleo vegetal, tanto em âmbito nacional como internacional. As principais matérias-primas brasileiras utilizadas na produção de biocombustíveis são cana de açúcar, milho, óleo de amendoim, algodão, mamona, soja, girassol, gergelim, canola e dendê. A cana de açúcar destaca-se na produção de etanol e a soja na produção de biodiesel. O mercado brasileiro de agronegócio ocupa a segunda maior produção de soja a nível mundial, com espaço territorial de aproximadamente 22 milhões de hectares, logo é viável que essa cultura oleaginosa apresente maior potencial para o desenvolvimento do programa nacional de biodiesel (DAMASCENO, 2011).

A Figura II-1 mostra a relação das matérias primas utilizadas na produção brasileira de biodiesel, em que a soja é matéria-prima predominante (69,24%), seguido da gordura bovina (26,18%) e do óleo de algodão (3,07%).

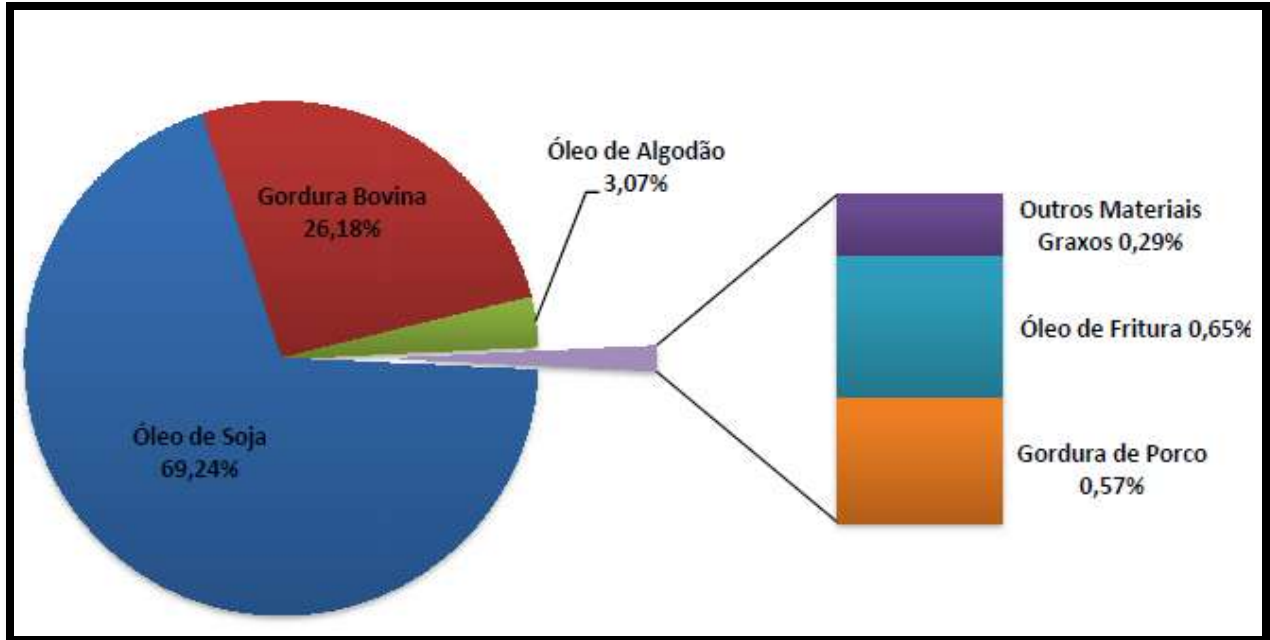


Figura II-1 - Relação das matérias primas utilizadas na síntese de biodiesel no Brasil (BOLETIM MENSAL DO BIODIESEL - ANP, 2013)

A Tabela II-1 descreve a relação das matérias primas por região. Nota-se que apenas na região Sudeste, a gordura bovina tem maior percentual na produção (66,07%). Nas demais regiões brasileiras, a soja possui a maior porcentagem, chegando a 81,37% no Centro-Oeste. É importante destacar que apenas na região Nordeste o óleo de algodão tem contribuição significativa (31,91%) e a região Sul é a mais pulverizada em relação às matérias primas utilizadas na produção de biodiesel.

Apesar do incentivo do governo, não foi possível produzir biodiesel a partir de mamona, pois o combustível produzido continha características viscosas elevadas, diminuindo a qualidade do mesmo. Um gargalo na produção de biodiesel é o alto custo da matéria-prima que acaba tornando o biodiesel pouco competitivo frente aos combustíveis fósseis, além de, muitas vezes, competir com a indústria alimentícia (MENDES e COSTA, 2009).

Tabela II-1 - Percentual de matérias- primas utilizadas para a produção de biodiesel, por região (BOLETIM MENSAL DO BIODIESEL - ANP, 2013)

Matéria-Prima	Região				
	Norte (%)	Nordeste (%)	Centro-Oeste (%)	Sudeste (%)	Sul (%)
Óleo de Soja	79,28	59,82	81,37	32,15	67,98
Gordura Bovina	18,78	8,27	16,04	66,07	29,81
Óleo de Algodão		31,91	1,38	0,51	
Outros Materiais Graxos	1,93				0,61
Óleo de Fritura Usado			1,21	1,26	0,02
Gordura de Porco					1,57
Gordura de Frango					0,01

Os fatores importantes que devem ser considerados na escolha da matéria-prima para a produção de biodiesel, em relação aos aspectos agronômicos são:

- Produção por unidade de área;
- Atender a diferentes sistemas produtivos;
- Ciclo da planta (sazonalidade);
- Conhecimento do sistema de produção;
- Ocupação do solo - hectares por família;
- Equilíbrio agronômico.

E, em relação aos aspectos tecnológicos, os principais são:

- Teor de ácidos graxos poliinsaturados;
- Tipo e teor de ácidos graxos saturados;
- Complexidade do processo de extração;
- Presença de outros componentes no óleo;
- Valor agregado de co-produtos

A relação entre o teor de óleo, a produtividade e produção anual estão listados na Tabela II-2.

Tabela II-2 - Relação entre teor de óleo, produtividade e produção anual em relação às matérias primas (QUINTELLA *et al*, 2009).

Matéria-Prima	Teor de Óleo (% média)	Produtividade (t/ha.ano)	Produção de óleo (kg/ha.ano)
Mamona	50	1500	750
Girassol	42	1600	672
Amendoim	39	1800	702
Canola (colza)	38	1800	684
Palma (dendê)	20	10000	2000
Soja	18	2200	396
Algodão	15	1800	270
Pinhão Manso	40	6000	2400
Babaçu	6	15000	900

É possível perceber, na Tabela II-2, que as culturas que apresentam maior teor de óleo são a mamona (50%), o girassol (42%), o pinhão manso (40%), o amendoim (39%) e a canola (38%). A soja, matéria-prima viável para a produção de biodiesel em qualquer região do Brasil, não possui teor de óleo tão alto (18%) quanto às demais. O pinhão manso, a palma e o babaçu destacam-se em relação à produtividade e produção anual. A produtividade do babaçu chega a 15000 (t / ha * ano) e a da palma chega a 10000 (t / ha * ano). Apesar de ambos não possuírem alto teor de óleo, possuem grande atividade comercial.

Dentre os aspectos importantes na escolha da matéria-prima, o mais importante para o presente trabalho refere-se à composição dos óleos vegetais e gorduras. A sua classificação é denominada como saturados, monoinsaturados, polinsaturados e hidroxilados. A Tabela II-3 mostra os principais ácidos graxos, de acordo com a sua classificação.

Tabela II-3 - Classificação dos ácidos graxos (DAMASCENO, 2011).

Ácidos graxos		
Saturados	Monoinsaturados	Polinsaturados
mirístico (C14:0)	palmitoléico (C16:1)	linoléico (C18:2)
palmitico (C16:0)	oléico (C18:1)	linolênico (C18:3)
esteárico (C18:0)		
araquídico (C20:0)		

Os ácidos graxos saturados formam uma série homóloga ($C_nH_{2n}O_2$). Os ácidos graxos monoinsaturados formam uma série isóloga em relação aos saturados, mas homóloga entre si ($C_nH_{2n-2}O_2$), destacando-se os que possuem a insaturação *cis* na posição C-9. Em relação aos polinsaturados, destacam-se os que possuem as insaturações *cis* nas posições C-9, 12 e nas posições C-9,12,15. Pode-se observar a estrutura molecular dos principais ácidos graxos na Figura II-2.

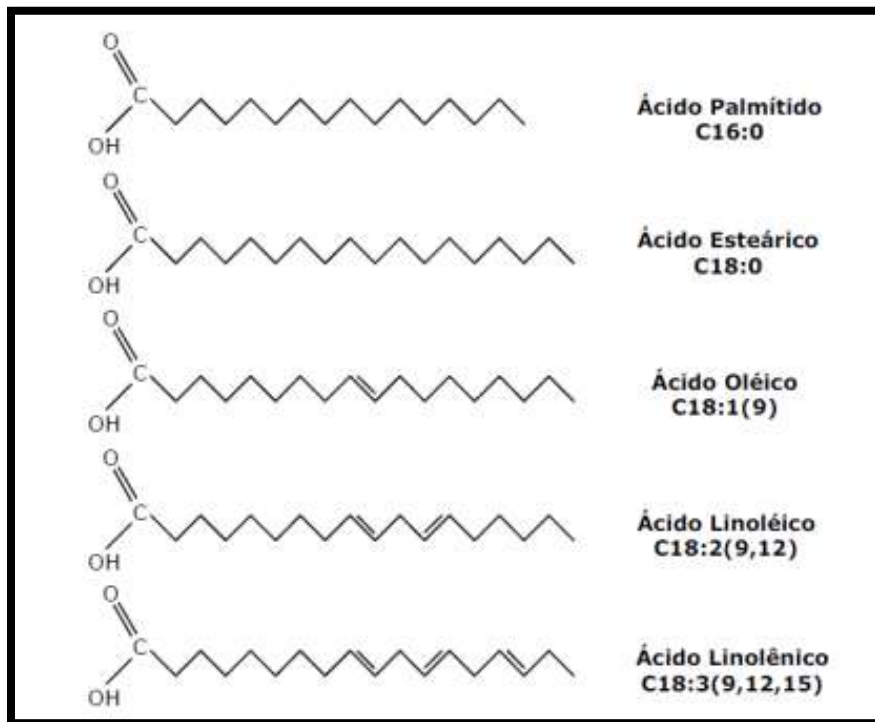


Figura II-2 - Estrutura molecular dos principais ácidos graxos presentes nos óleos vegetais (GAMBARRA NETO, 2008)

A composição dos ácidos graxos presentes no óleo de soja está exposto na Tabela II-4. Pode-se observar que o óleo de soja é composto principalmente de moléculas de ácidos graxos insaturados (oléico, linoléico e linolênico), o que leva a uma probabilidade maior de oxidação do produto final.

Tabela II-4 - Composição dos ácidos graxos presentes no óleo de soja (ANVISA, RDC n° 482, 1999)

Ácido Graxo	Nomenclatura	g/100g
C <14	-	< 0,1
C 14:0	mirístico	< 0,5
C 16:0	palmítico	7,0 - 14,0
C 16:1	palmitoléico	< 0,5
C 18:0	esteárico	1,4 - 5,5
C 18:1	oléico	19,0 - 30,0
C 18:2	linoléico	44,0 - 62,0
C 18:3	linolênico	4,0 - 11,0
C 20:0	araquídico	< 1,0
C 20:1	eicosenóico	< 1,0
C 22:0	behênico	< 0,5

II.2.3 REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO

O biodiesel é produzido através da reação de transesterificação de óleo vegetal ou gordura animal. Nesta reação, as matérias-primas reagem na presença de um catalisador (geralmente uma base) com um álcool (metanol ou etanol) para produzir alquil ésteres (LI *et al*, 2012). A reação de transesterificação é mostrada na Figura II-3. Pode-se perceber que a reação é reversível, assim, excesso de álcool e a remoção da glicerina são utilizados para deslocar o equilíbrio para formação de produto, seguindo a lei de Le Châtelier.

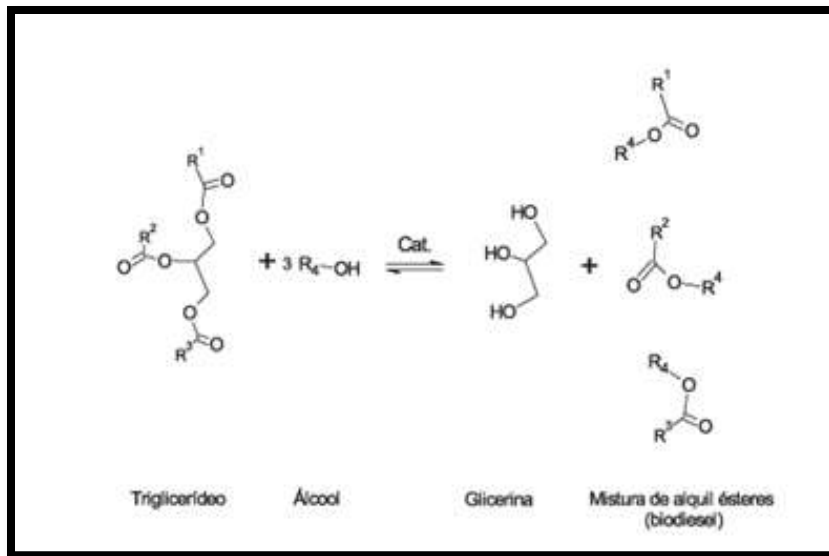


Figura II-3 - Reação de transesterificação de ácidos graxos (LÔBO e FERREIRA, 2009).

A transesterificação consiste de uma sequência de três reações reversíveis consecutivas ilustradas na Figura II-4.

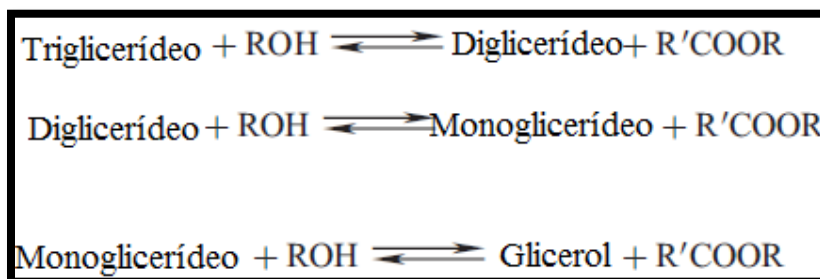


Figura II-4 - Reações consecutivas de transesterificação com álcool formando ésteres e glicerol (ENCINAR *et al*, 2007).

A primeira delas é a conversão de triglicerídeos em diglicerídeos, seguida da conversão de diglicerídeos em monoglicerídeos e finalmente da conversão de monoglicerídeos em glicerol, originando uma molécula de éster proveniente em cada etapa (ENCINAR *et al*, 2007). A Figura II-5 demonstra qualitativamente a relação entre a conversão e o tempo de reação para um processo em que di- e monoglicerídeos estão representados como intermediários da reação.

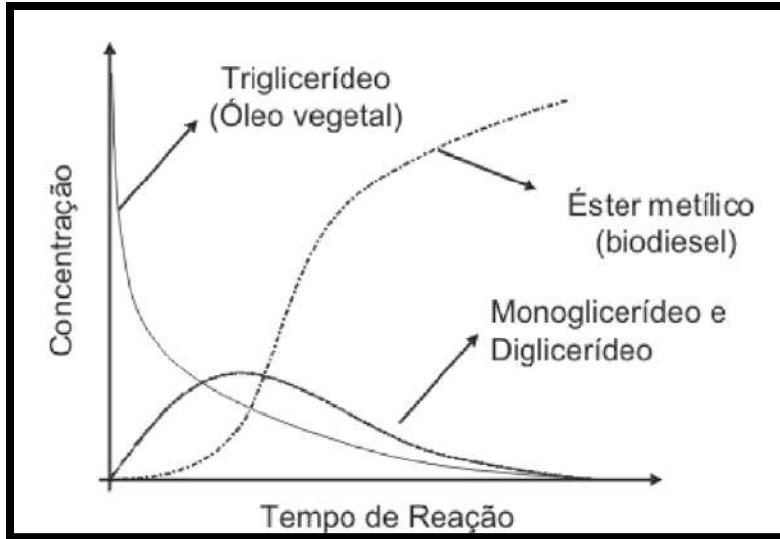


Figura II-5 - Gráfico qualitativo de conversão em uma reação progressiva de transesterificação (RINALDI *et al*, 2007)

Os triglicerídeos rapidamente transformam-se em diglicerídeos e monoglicerídeos. Entretanto, a conversão do monoglicerídeo em éster metílico ou etílico constitui uma etapa lenta da reação (RINALDI *et al*, 2007). Aspectos como concentração final dos glicerídeos e conversão de ésteres alquílicos podem variar consideravelmente, em função das condições de reação (tempo, temperatura, razão molar álcool: óleo, tipo e concentração do catalisador) (KNOTHE, 2006).

O tipo de catalisador é um fator determinante na produção de biodiesel. Segundo Encinar *et al* (2007), reações utilizando catalisadores básicos requerem menor tempo na conversão de óleos em biodiesel e estas podem ocorrer em temperaturas brandas, enquanto que catalisadores ácidos necessitam de temperaturas altas e longos tempos de reação. Os principais catalisadores básicos são hidróxido de sódio e potássio, carbonatos e alcóxidos como metóxido e etóxido. Estes também são bastante higroscópicos, assim, medidas como tratamento com nitrogênio seco podem ser tomadas, a fim de evitar qualquer contato com a umidade relativa do ar. O mecanismo de transesterificação alcalina proposto é apresentado na Figura II-6, onde, novamente, mono- e diglicerídeos são mostrados como intermediários da reação.

Antes de iniciar as etapas, NaOH ou outros catalisadores básicos semelhantes são misturados ao álcool, formando o alcóxido, que vai atuar como o catalisador real. A primeira

etapa consiste no ataque ao átomo de carbono da carbonila da molécula de triacilglicerídeo pelo ânion do álcool, formando um intermediário. Na segunda etapa, o ânion é regenerado através da reação do intermediário com a base. E, finalmente, na última etapa, ocorre a formação de ésteres alquílicos. Os produtos finais da reação são 3 moléculas de éster e uma molécula de glicerol para cada molécula de triacilglicerol reagida.

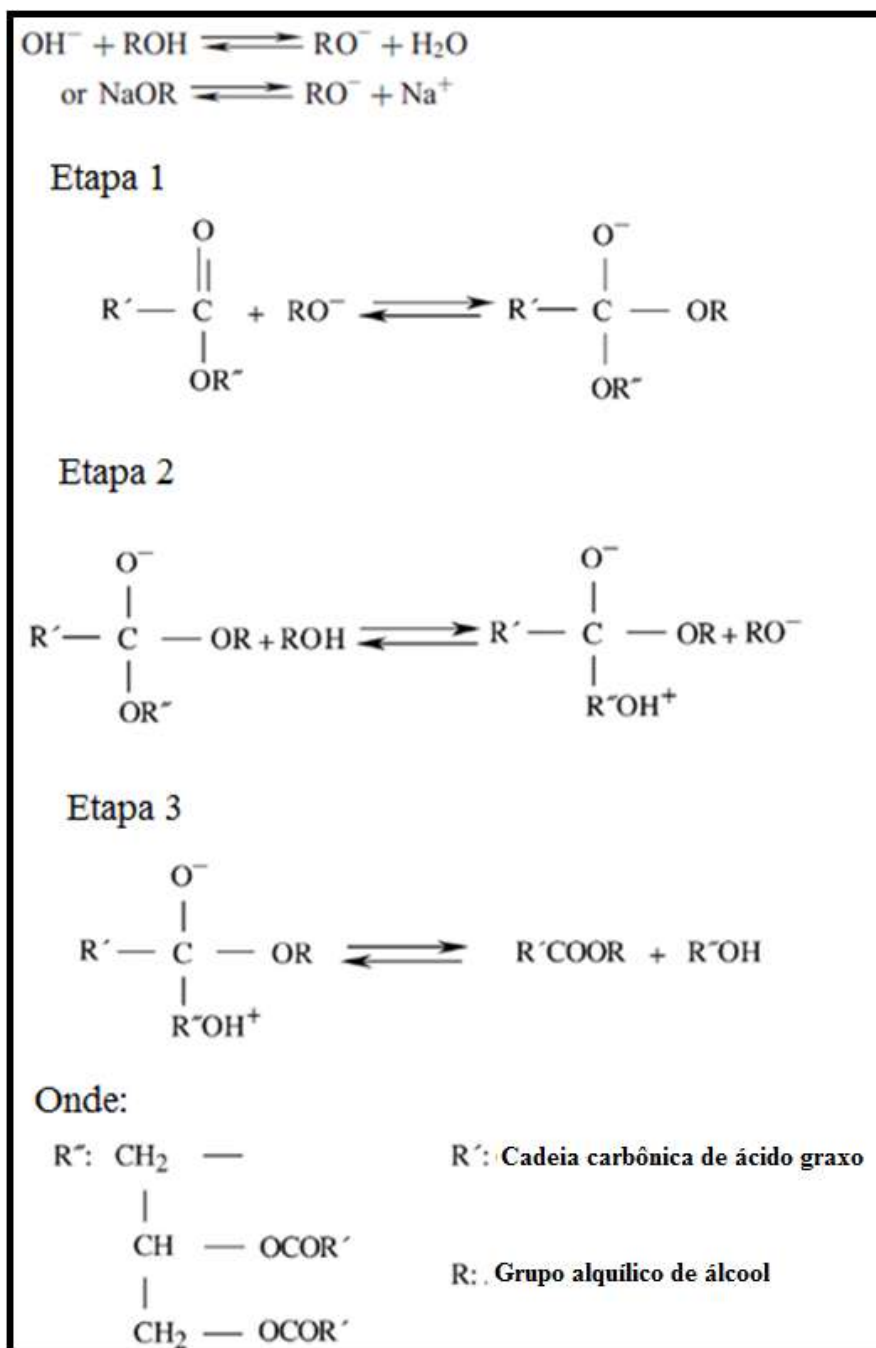


Figura II-6 - Mecanismo de transesterificação alcalina (ENCINAR *et al*, 2007)

II.2.4 ÁLCOOL

Vários tipos de álcool de cadeia curta podem ser utilizados na reação de transesterificação, como metanol, etanol, propanol, butanol e álcool amílico. O álcool mais utilizado é o metanol devido ao seu baixo preço e alta eficiência na reação (ENCINAR *et al*, 2007). O biodiesel é um produto sustentável que utiliza como matéria-prima biomassa renovável, possuindo uma série de vantagens ambientais. Nesse sentido, a utilização de etanol como álcool reagente é mais vantajosa em relação ao metanol já que o etanol é proveniente de fonte renovável, é menos poluente e não é tóxico.

Quando considerado as emissões de óxidos nitrogenados (NO_x), monóxido de carbono (CO) e outros gases poluentes, biodiesel etílico possui menor impacto ambiental. Na Tabela II-5 é apresentado o índice de emissões do diesel puro, de misturas de biodiesel ao diesel (B20 e B50) e do biodiesel puro (B100). É possível observar uma grande redução nas emissões, quando se tem ésteres etílicos, principalmente em relação aos hidrocarbonetos (HC) e monóxido de carbono (CO).

Tabela II-5 - Emissões de uma série de misturas de biodiesel e diesel (Fonte: ADAPTADO DE LI *et al.*, 2013)

Conteúdo das emissões	Ciclo 1				Ciclo 2			
	Diesel	B20	B50	B100	Diesel	B20	B50	B100
HC	0,833	0,668	0,541	0,332	1,25	1,021	0,834	0,592
CO	3,28	2,38	1,84	1,74	4,50	2,92	2,23	2,11
NO _x	6,23	5,98	5,72	5,53	6,85	6,44	6,31	6,01
CO ₂	651,7	653,4	657,5	658,1	698,6	708,2	698,3	707,0
Material Particulado	0,301	0,286	0,337	0,305	0,411	0,386	0,428	0,480

Em relação às propriedades físico químicas, ésteres metílicos e etílicos compartilham de similaridade em muitos aspectos. A Tabela II-6 apresenta algumas propriedades do biodiesel

metílico e etílico sintetizado a partir do óleo de soja. O biodiesel etílico apresenta maior estabilidade oxidativa quando comparado ao biodiesel metílico.

Tabela II-6 - Propriedades físico químicas do biodiesel metílico e etílico proveniente do óleo de soja (LI *et al.*, 2013)

Propriedade	Óleo de Soja	
	Éster metílico	Éster etílico
Viscosidade, @40°C, cst	4,12	4,41
Valor de iodeto, gI2/100g	134	127
Estabilidade oxidativa, h	5	6

Uma série de estudos vem sendo realizados devido às vantagens da utilização do etanol e sua fácil obtenção. Esse álcool produz biodiesel com maior número de cetano e lubricidade (LÔBO e FERREIRA, 2009).

O Brasil teria certa vantagem já que a produção de etanol é uma realidade no país, possuindo a tecnologia necessária já desenvolvida e mercado consolidado (SILVA FILHO, 2010). Por outro lado, a utilização desse álcool na produção de biodiesel também apresenta desvantagens consideráveis, pois a rota etílica é mais complexa do que a rota metílica. O aumento da cadeia carbônica acarreta em um maior impedimento estérico promovido pelo etanol (MACEDO e NOGUEIRA, 2004) e este álcool promove maior dispersão da glicerina ao biodiesel, dificultado a sua separação (LÔBO e FERREIRA, 2009). Os ésteres metílicos apresentam melhor desempenho em relação aos etílicos, como se pode observar na Tabela II-7.

Tabela II-7 – Comparação de propriedades do biodiesel metílico e etílico (MACEDO e NOGUEIRA, 2004)

Propriedade	Éster metílico	Éster etílico
Conversão (óleo → biodiesel)	97,5%	94,3%
Glicerina total no biodiesel	0,87%	1,40%
Potência no motor comparada ao diesel	2,5% menor	4% menor
Consumo comparado ao diesel	10% maior	12% maior

Vale ressaltar que para a transesterificação ter rendimentos máximos, o álcool deve ser livre de umidade e o conteúdo de ácidos graxos livres (AGL) do óleo vegetal deve ser inferior a 0,5%. A presença de água na reação pode causar hidrólise dos ésteres alquílicos sintetizados a ácidos graxos livre (KNOTHE, 2006). Outro fator que influencia no rendimento é o excesso de álcool e a remoção da glicerina. Para a rota metílica, a razão molar de álcool: óleo geralmente empregada é de 6:1, enquanto que na rota etílica a razão molar é 9:1 a 12:1 (LÔBO e FERREIRA,2009), podendo chegar a razões mais altas. Brunschwig e colaboradores (2012) estudaram os fatores que influenciam a síntese de biodiesel etílico. Para o biodiesel etílico de soja, sintetizado na presença de um catalisador básico homogêneo, as razões molares etanol/óleo variaram entre 9:1 a 34:6.

II.3 PROCESSO PRODUTIVO COMERCIAL

Na produção do biodiesel, faz-se necessário um pré-tratamento da matéria-prima chamado degomagem, com o objetivo de remover grande parte dos fosfolípidos, responsáveis pela redução do rendimento no processo produtivo e pela emissão de materiais particulados na atmosfera. Neste procedimento são removidas também outras impurezas como ceras, substâncias coloidais e íons metálicos, através da lavagem do óleo aquecido com água (LÔBO e FERREIRA, 2009).

Plantas de pequeno porte geralmente utilizam reatores de batelada, mas a maioria das plantas de grande porte (acima de 4 milhões de litros/ano) utiliza processos de fluxo contínuo envolvendo reatores contínuos de leito agitado (RCLA) ou reatores de fluxo pistonado (*plug flow*). Em geral, a reação de produção do biodiesel ocorre em duas etapas. Aproximadamente 80% do álcool (metanol) e do catalisador são adicionados no primeiro estágio. O produto derivado deste reator passa por um processo de remoção da glicerina formada na reação e entram em um segundo reator junto com o álcool e catalisador restante. (KNOTHE, 2006).

A separação e remoção do excesso de glicerol presente no produto da transesterificação é realizada utilizando decantadores ou centrífugas. A neutralização dos ésteres metílicos ocorre em seguida com a adição do ácido, quebrando qualquer quantidade de sabão que se tenha formado durante a reação. A neutralização antes da lavagem aquosa reduz a quantidade de água utilizada no processo e minimiza a tendência à formação de emulsões. A lavagem aquosa é a etapa responsável por remover qualquer quantidade residual de catalisador, sabão, sais, metanol ou glicerina livre que se dá devido à solubilidade. Após a lavagem, a água é removida do biodiesel por um processo de evaporação a vácuo (KNOTHE, 2006).

II.4 ESPECIFICAÇÕES DO BIODIESEL

A qualidade do biocombustível está relacionada com o atendimento a um padrão associado. No Brasil, a ANP é responsável por estabelecer a especificação do biodiesel (Tabela II-8), a ser misturado com o diesel mineral, através da Resolução nº 14 de 2012. A cada nova resolução, os critérios de avaliação da qualidade do biodiesel brasileiro tornam-se mais restritivos. O teor de água permitido ficou ainda menor, a partir de janeiro de 2014, o limite máximo passou de 350 mg / kg para 200 mg / kg.

Tabela II-8 - Especificações de biodiesel (ANP, 2012)

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	LIMITE	MÉTODO		
			ABNT NBR	ASTM D	EN/ISO
Aspecto	-	LII (1)	-	-	-
Massa específica a 20° C	kg/m ³	850 a 900	7148 14065	1298 4052	EN ISO 3675 - EN ISO 12185
Viscosidade Cinemática a 40°C	mm ² /s	3,0 a 6,0	10441	445	EN ISO 3104
Teor de água, máx.	mg/kg	(2)	-	6304	EN ISO 12937
Contaminação Total, máx.	mg/kg	24	-	-	EN ISO 12662 NBR 15995
Ponto de fulgor, mín. (3)	°C	100,0	14598	93	EN ISO 3679
Teor de éster, mín	% massa	96,5	15764	-	EN 14103
Resíduo de carbono, máx. (4)	% massa	0,050	15586	4530	-
Cinzas sulfatadas, máx.	% massa	0,020	6294	874	EN ISO 3987
Enxofre total, máx.	mg/kg	10	15867	5453	EN ISO 20846 EN ISO 20884
Sódio + Potássio, máx.	mg/kg	5	15554 15555 15553 15556	-	EN 14108 EN 14109 EN 14538
Cálcio + Magnésio, máx.	mg/kg	5	15553 15556	-	EN 14538
Fósforo, máx.	mg/kg	10	15553	4951	EN 14107
Corrosividade ao cobre, 3h a 50 °C, máx.	-	1	14359	130	EN ISO 2160
Número Cetano (5)	-	Anotar	-	613 6890 (6)	EN ISO 5165
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx.	°C	(7)	14747	6371	EN 116
Índice de acidez, máx.	mg KOH/g	0,50	14448	664	EN 14104 (8)
Glicerol livre, máx.	% massa	0,02	15341 (8) 15771	6584 (8)	EN 14105 (8) EN 14106 (8)
Glicerol total, máx. (9)	% massa	0,25	15344 15908	6584 (8)	EN 14105 (8)
Monoacilglicerol, máx.	% massa	0,80	15342 (8) 15344 15908	6584 (8)	EN 14105 (8)
Diacilglicerol, máx.	% massa	0,20	15342 (8) 15344 15908	6584 (8)	EN 14105 (8)
Triacilglicerol, máx.	% massa	0,20	15342 (8) 15344 15908	6584 (8)	EN 14105 (8)
Metanol e/ou Etanol, máx.	% massa	0,20	15343	-	EN 14110 (8)
Índice de lodo	g/100g	Anotar	-	-	EN 14111 (8)
Estabilidade à oxidação a 110°C, mín. (10)	h	6	-	-	EN 14112 EN 15751 (8)

Algumas das propriedades do biodiesel são avaliadas pelos mesmos métodos ASTM (*American Society for Testing and Materials*) utilizadas no diesel. Outras são determinadas por métodos ASTM acrescentados por outros métodos europeus do Comitê Europeu de Normalização (*Comité Européen de Normalisation - CEN*). Alguns outros métodos analíticos desenvolvidos por organizações profissionais ligadas à oleoquímica, como os previstos pela AOCS (*American Oil Chemist's Society*) também podem ser adequados, ou até mesmo mais apropriados porque eles foram desenvolvidos para óleos e gorduras, e não para materiais derivados do petróleo (MONTEIRO *et al.*, 2008)

Em geral, a qualidade do biodiesel é influenciada por fatores relacionados à matéria-prima, ao processo de produção e à condições posteriores a produção, como transporte e armazenagem (LÔBO e FERREIRA, 2009).

II.5 MÉTODOS ANALÍTICOS PARA CARACTERIZAÇÃO DE BIODIESEL

Para estimar a conversão de triglicéridos no biodiesel, várias técnicas analíticas são utilizadas, tais como: cromatografia em fase gasosa (GC), cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), cromatografia de exclusão de tamanho, cromatografia em camada delgada, medidas de densidade, espectroscopia Raman com transformada de Fourier (FT-Raman), espectroscopia de infravermelho próximo (NIR), análise termogravimétrica, espectroscopia de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (^1H NMR), espectroscopia de transformada de Fourier no infravermelho médio (FTIR), métodos ultra-violeta, testes de combustão, e viscosimetria. No entanto, apesar da alta precisão de algumas das técnicas de análise referidas acima, algumas são demoradas ou requerem grande amostragem ou não podem ser facilmente utilizadas para a avaliação de reações reversíveis, como a transesterificação (SOUZA e SILVA, 2013).

Cromatografia e espectroscopia são os métodos analíticos mais utilizados em análises de biodiesel, mas outros procedimentos baseados nas propriedades físicas, também são utilizados. Além disso, vale a pena mencionar que a maioria das análises cromatográficas, principalmente a

cromatografia gasosa, foi aplicada a ésteres metílicos e não ésteres etílicos (MONTEIRO *et al*, 2008).

II.5.1. MÉTODOS CROMATOGRÁFICOS

A cromatografia é um método físico-químico de separação. Está fundamentada na migração diferencial dos componentes de uma mistura, que ocorre devido a diferentes interações, entre duas fases imiscíveis, a fase móvel e a fase estacionária (DEGANI *et al*, 1998). Análises por cromatografia de fase gasosa (CG) e líquida de alta eficiência (CLAE) e combinações entre esses métodos foram propostas para a caracterização do biodiesel (KNOTHE, 2006).

Em geral, os principais parâmetros de biodiesel (mono alquil ésteres, ácidos graxos, glicerol e os produtos intermediários mono- e diglicerídeos) são analisados por cromatografia em fase gasosa e cromatografia líquida de alta eficiência. A CG possui elevada precisão e vem sendo a mais utilizada na quantificação de componentes minoritários. A maior parte dos artigos aborda a determinação de contaminantes específicos ou classes de contaminantes presentes no biodiesel. Porém alguns fatores podem influenciar negativamente na sua precisão, como o envelhecimento de padrões e amostras e sinais sobrepostos (MONTEIRO *et al*, 2008).

A maioria dos trabalhos sobre o uso da CG para análise de biodiesel emprega detecção por ionização de chama (DIC). O uso de detectores baseado em espectroscopia de massas (DEM) que utiliza espectros de massas específicas para cada componente individual poderia eliminar algumas ambiguidades sobre natureza dos materiais eluentes (KNOTHE, 2006).

Uma vantagem da CLAE em relação à CG está relacionada ao fato de que procedimentos de derivatização demorados e dispendiosos não são, em geral, necessários, podendo reduzir o tempo de análise (KNOTHE, 2006).

II.5.2. MÉTODOS ESPECTROSCÓPICOS DE INFRAVERMELHO (IR)

Análises espectroscópicas são mais utilizadas para o controle da reação de transesterificação e para a determinação do nível de mistura (MONTEIRO *et al*, 2008).

A espectroscopia é uma técnica analítica que consiste na obtenção de espectro de emissão molecular, envolvendo fenômenos associados à emissão e à absorção de energia radiante através da excitação de uma amostra, em um comprimento de onda específico. Tem como principal objetivo a determinação dos níveis de energia de átomos e moléculas e a determinação da diferença entre níveis, também conhecidos como transições (OLIVEIRA, 2007).

A quantidade de energia que uma molécula contém é quantizada. Isto significa que as vibrações só podem ocorrer a uma frequência específica, correspondendo a um nível de energia específico (MCMURRY, 2008). Geralmente, as transições vibracionais estão relacionadas com a região do Infravermelho.

A região infravermelha (IR) do espectro eletromagnético está localizada entre a região do visível e a região das microondas e possui número de onda no intervalo de 12.800 a 10 cm^{-1} , conforme Figura II-7.

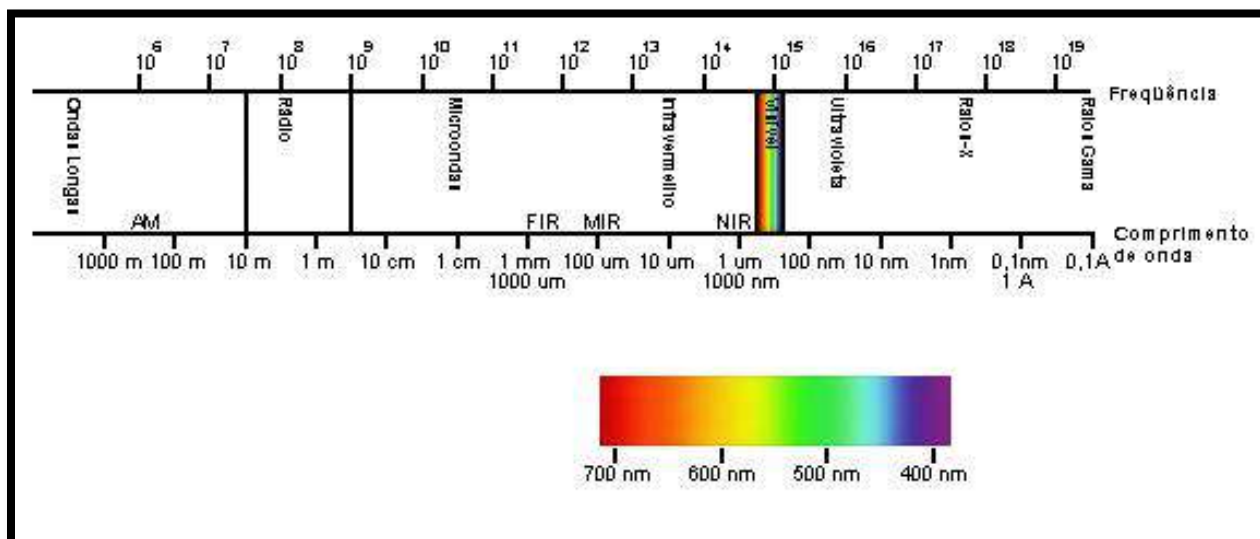


Figura II-7 Regiões do espectro eletromagnético
(http://chasqueweb.ufrgs.br/~ruth.santana/analise_instrumental/aula3a.html)

Os comprimentos de onda (λ) dentro dessa região são geralmente dados em micrômetros e as frequências (ν) em hertz. O número de onda é o inverso do comprimento de onda (MCMURRY, 2008). Como essa região é muito extensa, costuma-se dividi-la em três sub-regiões denominadas por infravermelho próximo (NIR, *Near Infrared*), infravermelho médio (MIR, *Mid Infrared*) e infravermelho distante (FIR, *Far Infrared*).

Na região do infravermelho médio ocorrem as transições fundamentais, uma vez que o constituinte passa do estado fundamental, ou de menor energia, e chega ao estado imediatamente superior em energia. É nessa região que ocorrem as frequências de grupos. A maioria dos grupos funcionais possui bandas de absorção características no IR, que não mudam de um composto para outro. Assim, é possível interpretar um espectro eletromagnético. Já na região do infravermelho próximo, observa-se as transições correspondentes à modos de combinação ou harmônicos dos modos fundamentais. Os espectros para essa região não possuem definições nas bandas características de grupos funcionais, causado por sobreposições e fenômenos de recombinação e ressonância de Fermi, sendo um limitante para a interpretação (OLIVEIRA, 2007).

Para distinguir o óleo de soja dos seus ésteres correspondentes após a reação de transesterificação, Mahamuni e colaboradores (2009) descreveram regiões características (Tabela II-9) para cada substância. As absorções presentes no biodiesel e ausentes no óleo de soja são particularmente úteis uma vez que não há acoplamentos e sobreposições nestas regiões.

Tabela II-9 - Regiões características dos espectros de biodiesel e óleo utilizados para a quantificação (MAHAMUNI, 2009)

Região (cm ⁻¹)	Atribuição	Óleo de Soja	Biodiesel de soja
1425 - 1447	Deformação angular assimétrica CH ₃	ausente	presente
1188 - 1200	Deformação axial ou estiramento O-CH ₃	ausente	presente
1370 - 1400	Grupos O-CH ₂ glicéricos de tri, di ou monoglicérides	presente	ausente
1075 - 1111	Deformação axial assimétrica O-CH ₂ -C	presente	ausente
1700 - 1800	Estiramento C=O	presente	presente
2800 - 3000	Estiramento simétrico CH ₂ e assimétrico CH ₃ e CH ₂	presente	presente

A espectroscopia NIR foi investigada a fim de monitorar a reação de transesterificação através de diferenças nos espectros. As regiões utilizadas para quantificação são 6005 e 4425-4430 cm⁻¹, onde os ésteres metílicos exibem picos, enquanto os triacilgliceróis apresentam apenas ombros, conforme ilustrado na Figura II-8. Aparentemente, ésteres etílicos ou de massa molar maior, podem ser distinguidos entre si e de triacilgliceróis de forma análoga. Contaminantes do biodiesel não podem ser plenamente quantificados por NIR nos níveis exigidos pelas suas especificações técnicas (KNOTHE, 2006).

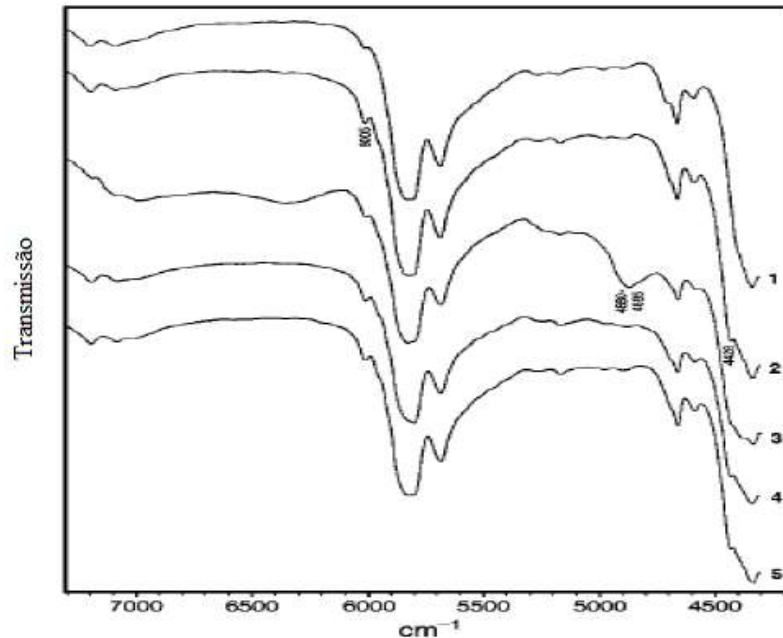


Figura II-8 - Espectro no NIR de óleo de soja, dos ésteres metílicos do óleo de soja (EMS) e do EMS contendo expressiva contaminação com metanol (KNOTHE, 2006).

II.5.3. RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR

A ressonância magnética nuclear (RMN, ou, em inglês NMR) é uma método espectroscópico pelo qual é aplicado um campo magnético e então observada a frequência do campo magnético ressonante. Moléculas que possuem núcleo magnético podem ser identificadas por essa técnica. A ressonância ocorre quando a frequência da radiação incidente equivale à frequência correspondente à separação de energia (ATKINS e DE PAULA, 2008).

Os momentos magnéticos nucleares interagem com o campo magnético local. A circulação dos elétrons sob a influência de um campo magnético externo gera um campo magnético (campo induzido) que blinda o próton em relação ao campo externo. O grau de blindagem depende da estrutura eletrônica nas vizinhanças do núcleo. Isso provoca constante de blindagem diferente para diferentes grupos químicos (ATKINS e DE PAULA, 2008).

A frequência de ressonância é expressa em função do deslocamento químico, δ , que é relacionado com a diferença entre a frequência de ressonância do núcleo da amostra com a frequência de ressonância de um padrão. Em geral, o padrão utilizado para ressonância magnética de hidrogênio (^1H RMN) é o tetrametilsilano ($\text{Si}(\text{CH}_3)_4$), também conhecido como TMS, que possui muitos prótons e pode ser dissolvido em muitas substâncias sem reação química (ATKINS e DE PAULA, 2008).

A técnica de RMN fornece informações detalhadas da conversão da reação de transesterificação na síntese de biodiesel. RMN é uma técnica excelente, mas a instrumentação e os custos de manutenção são relativamente elevados (MONTEIRO *et al*, 2008).

Gelbard e colaboradores (1995) foram os primeiros a relatar que o rendimento da reação de transesterificação do óleo de canola através da rota metálica poderia ser quantificado utilizando ^1H RMN. Os sinais relevantes para integração foram referentes aos prótons metilênicos α -carbonílicos ($-\text{O}-\text{CO}-\text{CH}_2-$, δ 2,3 ppm) presentes em todos os derivados de ácido graxo e aos prótons metoxílicos ($\text{H}_3\text{C}-\text{O}-\text{CO}-$, δ 3,7 ppm).

Apenas em 2004, Costa Neto e colaboradores publicaram um método para quantificar a conversão da síntese utilizando etanol, em substituição ao metanol. Na região entre 4,05 e 4,40 ppm, os sinais sobrepostos referentes aos hidrogênios etóxi dos ésteres com os metilênicos do glicerol no óleo foram integrados. Quando a conversão é completa, triacilglicerídeo é transformado em éster etílico e os hidrogênios metilênicos não são observados. No entanto, quando a conversão é parcial, é impossível relacionar as áreas dos prótons, como realizado por Gelbard e colaboradores, sendo necessário a obtenção de uma curva analítica de calibração.

A conversão da síntese de transesterificação pode ser observada qualitativamente através dos espectros de ^1H RMN. A Figura II-9 exhibe os espectros de ^1H RMN característicos para (a) o óleo de girassol, (b) óleo de girassol parcialmente convertido a biodiesel e (c) biodiesel e a Tabela II-10 apresenta os hidrogênios das moléculas em questão.

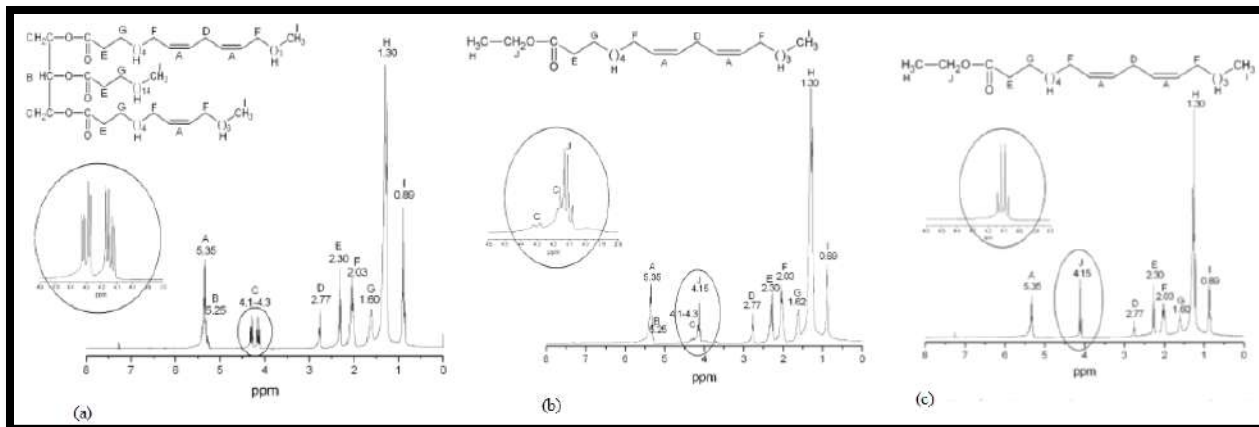


Figura II-9 - Espectro de 1H RMN do (a) óleo de girassol, (b) óleo de girassol parcialmente convertido e (c) óleo de girassol completamente convertido a biodiesel (GUZZATTO, 2012)

Tabela II-10 - Assinalamentos dos hidrogênios (GUZZATTO, 2012)

δ ppm	Atribuições	Marcação
0,89	Metila terminal	H _I
1,1	CH ₂ meio da cadeia	H _h
2,3	H vizinho a carbonila	H _E
2,8	H entre duplas	H _D
4,15	H de éster etílico	H _J
4,1-4,3	H de mono, di e triglicerídeos	H _C
5,25	fragmento interno de glicerol	H _B
5,35	H de dupla ligação	H _A

II.6 ASPECTOS ECONÔMICOS DE BIOCOMBUSTÍVEIS

Em escala mundial, a produção de biocombustíveis diminuiu 0,4% em 2012, a primeira queda desde 2000. O aumento na produção na América do Sul e Ásia foi compensado pelo declínio na América do Norte e Europa. A produção global de etanol diminuiu 1,7%, a segunda queda anual. A produção de biodiesel cresceu de 2,7% e dobrou nos últimos cinco anos e agora compõe 31% da oferta total de biocombustíveis (BP, 2013). A Figura II-10 mostra a produção mundial de biocombustíveis.

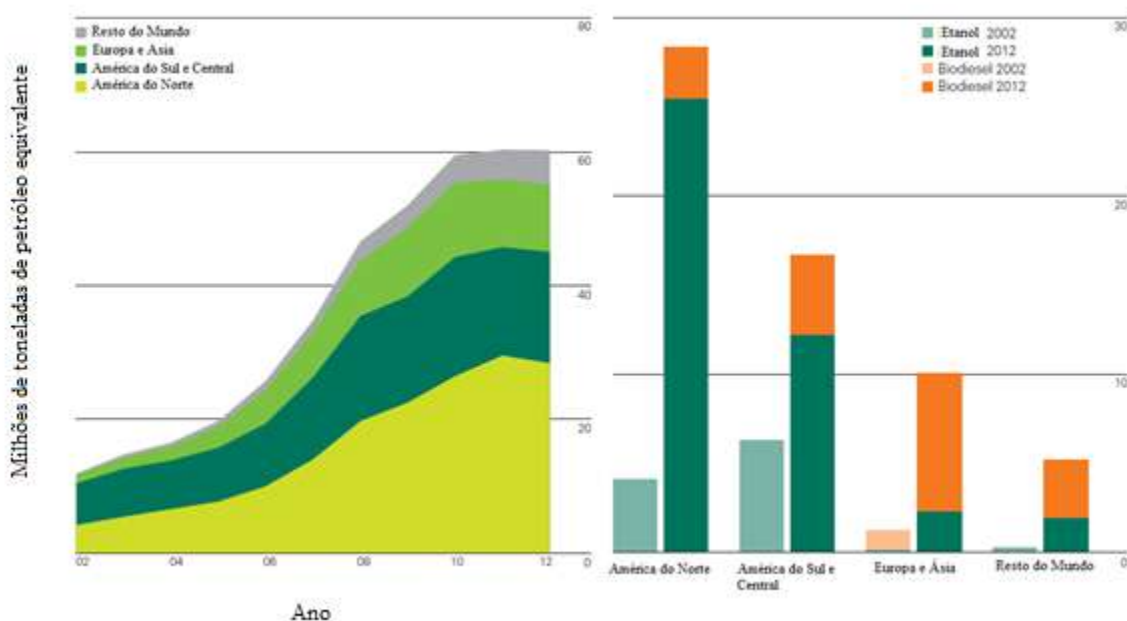


Figura II-10 – Produção Mundial de Biocombustíveis (BP, 2013).

Em relação ao Brasil, a produção de biodiesel (Figura II-11) vem aumentando desde 2005, quando este foi adicionado à matriz energética brasileira.

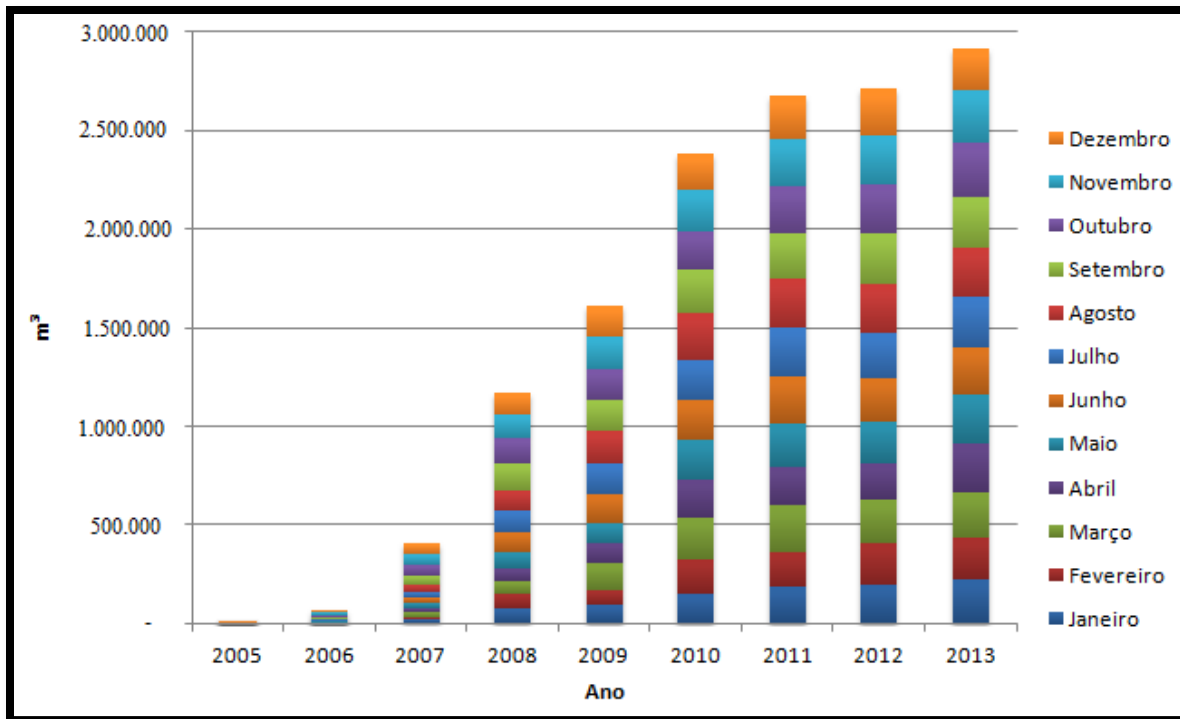


Figura II-11 – Produção brasileira em m³ de biodiesel anual B100 (Fonte: ADAPTADO de ANP, 2014)¹

Em 2008, com a obrigatoriedade da mistura em 2% de biodiesel ao diesel, houve um aumento expressivo na produção de biodiesel, passando de 736,2 m³ em 2005 para 1,2 milhões de m³ no ano em questão. A partir de 2010, o biodiesel passou a ser adicionado na proporção de 5% ao diesel, e a produção aumentou para 2,4 milhões de m³. Em 2012, a porcentagem de aumento na produção foi baixa, acompanhando a crise econômica, porém, não ocorreu diminuição da produção. A produção anual no final do ano de 2013 foi de 2,9 milhões de m³, aumentando 7,4% em relação à 2012.

Hoje, existem 64 plantas produtoras de biodiesel autorizadas pela ANP para operação no país, correspondendo a uma capacidade total autorizada de 21.957,79 m³/dia. Destas 64 plantas,

¹ Notas: Dados atualizados em 19 de fevereiro de 2014.
Biodiesel puro ou B100, conforme Resolução ANP nº 42/2004.
Unidades produtoras autorizadas pela ANP.

62 possuem autorização para comercialização do biodiesel produzido, correspondendo a 20.815,77 m³/dia de capacidade autorizada para comercialização (ANP 2014).

As empresas com maior capacidade instalada de produção que possuem autorização para comercialização são ADM (1352 m³/ dia), OLEOPLAN (1050 m³/dia) e GRANOL (1033 m³/dia), localizadas em Rondonópolis (MT), Veranópolis (RS) e Anápolis (GO) respectivamente (ANP, 2014). As principais usinas produtoras de biodiesel foram responsáveis por 47,63% da produção em 2013 (Figura II-12). A GRANOL e a OLEOPLAN produziram 241 mil m³ e 235 mil m³, respectivamente.

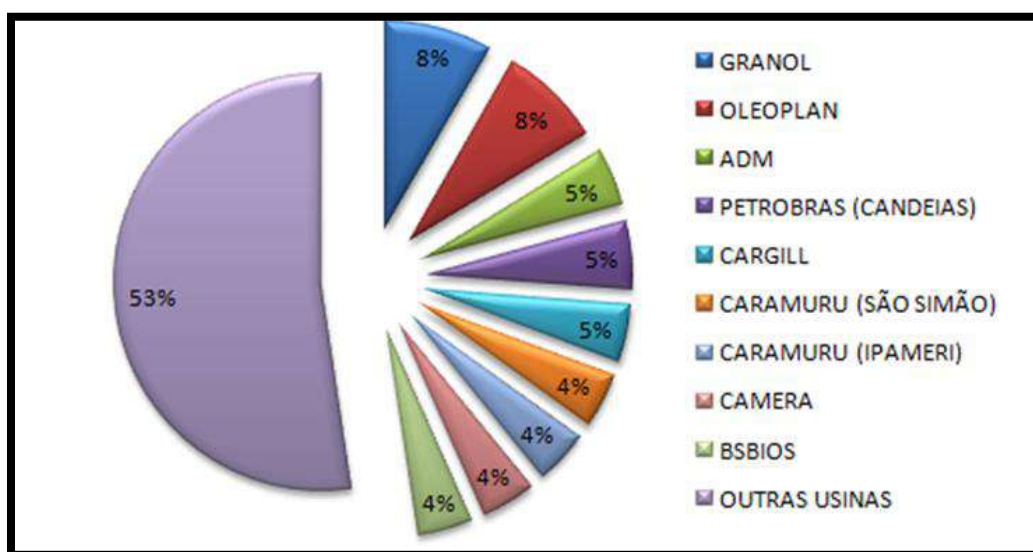


Figura II-12 - Produção de biodiesel por produtor em 2013 (ADAPTADO de ANP, 2014).

A Fertibom, usina produtora de biodiesel etílico localizada em Catanduva (SP), possui capacidade de 333,3 m³/dia. A maior produção da usina ocorreu em 2011 (31,8 mil m³). Em 2013, sua produção diminuiu, chegando a 8,5 mil m³. A Biolix, usina pioneira na produção de biodiesel, utilizava a tecnologia da rota etílica na síntese do biocombustível, todavia, mantém suas atividades encerradas desde 2007. Aparentemente, as usinas Barralcool, Bianchini e Cooper Bio também utilizam a rota etílica em concomitância com a rota metílica.

O mapa das plantas de biodiesel autorizadas pela capacidade de produção encontra-se na Figura II-13. Analisando o mapa, pode-se perceber que a maior parte das plantas encontram-se na região sul, centro-oeste e sudeste. Nas duas primeiras regiões, as plantas estão situadas próximo à matéria-prima, enquanto que na região sudeste, as plantas localizam-se próximo ao centro consumidor (MENDES e COSTA, 2009).

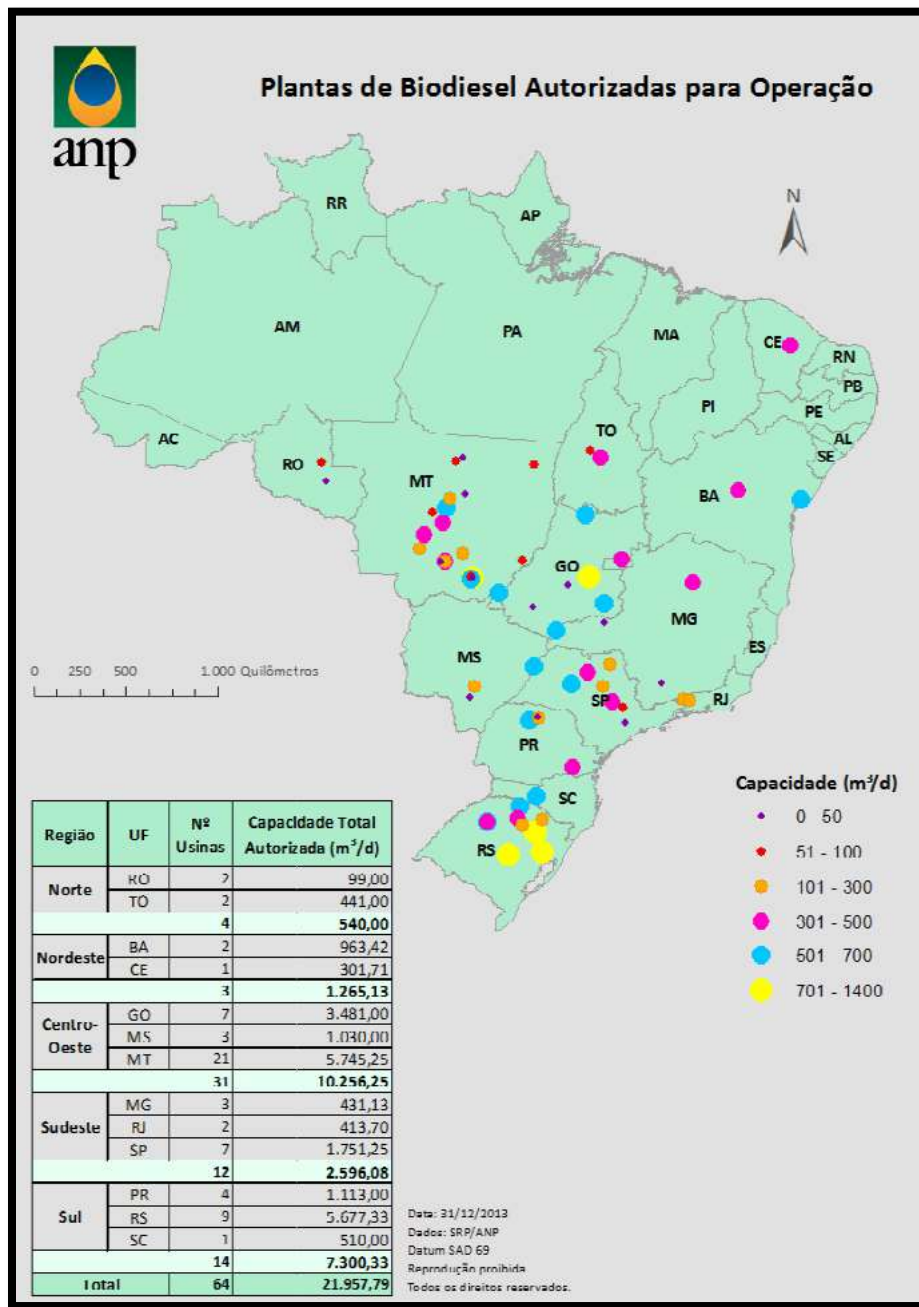


Figura II-13 – Plantas de biodiesel autorizadas pela capacidade de produção (ANP, 2014)

Um gargalo econômico do biodiesel é a competição da matéria-prima requerida com a indústria alimentícia. Em função do aumento do preço das *commodities* agrícolas observado nos últimos anos, o preço de óleos vegetais subiu consideravelmente, impactando diretamente na rentabilidade de unidades produtoras de biodiesel, fazendo com que os custos na produção do biodiesel sejam altos (CUNHA, 2013).

Os leilões de biodiesel passaram a ser bimestrais e sem a utilização do FAL – Fator de Ajuste Logístico, o que pode facilitar o planejamento do produtor. A Figura II-14 mostra o preço médio alcançado pelo biodiesel nos leilões dos últimos anos. O valor médio de venda no 27º leilão foi o maior já praticado desde 2009 (EPE, 2013).

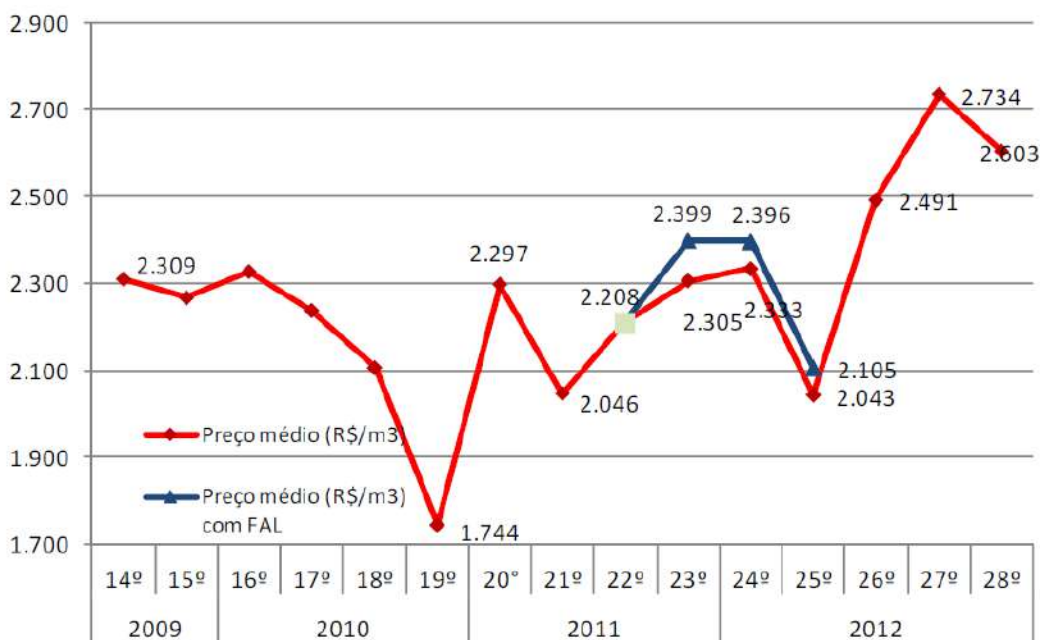


Figura II-14 – Preço médio dos leilões de biodiesel (EPE, 2013).

CAPÍTULO III

PROCESSO OXIDATIVO E OS ANTIOXIDANTES

III.1 PROCESSO OXIDATIVO

A oxidação lipídica é um processo complexo, que pode ser desencadeado por uma variedade de mecanismos. Fatores como: elevada temperatura, presença de luz e materiais como metais e iniciadores, favorecem o processo de oxidação. A natureza dos radicais também influencia no processo. A presença de insaturações atrelado a esses aspectos oferecem alta reatividade de O_2 (JAIN e SHARMA, 2010). O processo oxidativo é dividido em auto-oxidação, foto-oxidação e oxidação térmica, os quais serão descritos a seguir.

III.1.1 AUTO-OXIDAÇÃO

A auto-oxidação ocorre em três etapas através da reação em cadeia de radicais livres. Podem ser distinguidas pelos produtos formados e pelas características sensoriais de cada uma. Tais etapas são classificadas como iniciação, propagação e término, como demonstrado na Figura III-1.

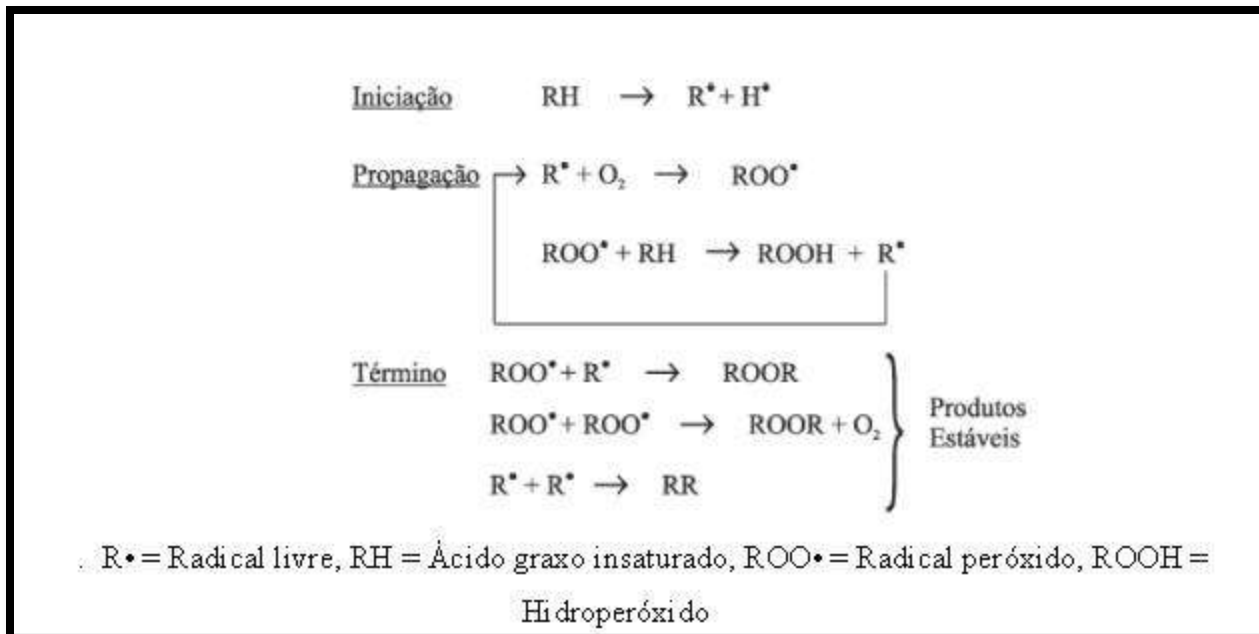


Figura III-1 - Mecanismo de auto-oxidação (JAIN e SHARMA, 2009)

Os radicais livres, formados pela remoção do hidrogênio são os iniciadores da reação de auto-oxidação. Neste estágio, não há mudança de odor. Estes radicais são formados pela remoção do hidrogênio do carbono alílico e/ou bis-alílico na molécula do éster, em condições favorecidas por luz, calor, presença de cátions de metais como Fe, Cu, Cr, e pelo ataque do oxigênio singlete diretamente a dupla ligação. Ocorre baixo consumo de oxigênio e início da formação de peróxido, até um intervalo de tempo, conhecido como o período de indução, que pode ser determinado pela análise da estabilidade à oxidação do óleo ou de biodiesel em condições extremas. Uma vez que o período de indução é atingido, o nível de ROOH aumenta rapidamente, indicando o início do processo global de oxidação (JAIN e SHARMA, 2010).

Na etapa seguinte, se o oxigênio diatômico estiver presente, a reação subsequente para formar os radicais peróxidos torna-se extremamente rápida. Ocorre a propagação, onde é possível perceber cheiro e sabor desagradáveis que tendem a se intensificar rapidamente com o tempo. Os radicais peróxidos, inicialmente formados, transferem elétrons livres desemparelhados para ésteres adjacentes, através da abstração do hidrogênio. Este processo é o mais importante e também o mais lento e seletivo, pois a transferência de hidrogênio ocorre somente em hidrogênios com baixa energia de ligação (JAIN e SHARMA, 2010).

O novo radical livre de carbono pode reagir com o oxigênio diatômico para continuar o ciclo de propagação. Esta reação em cadeia termina quando dois radicais livres reagem um com o outro para se obter produtos estáveis não radicalares, a partir de temperatura e pressão de oxigênio específicas. Isso ocorre na última etapa, também chamada de terminação. Mudanças na coloração, viscosidade, composição de óleo e forte odor e sabor podem ser observados (JAIN e SHARMA, 2010).

III.1.2 FOTO-OXIDAÇÃO

A luz, em presença de oxigênio promove a oxidação de ácidos graxos saturados. O mecanismo de foto-oxidação de gorduras insaturadas é promovido essencialmente pela radiação UV em presença de fotossensibilizadores (clorofila, mioglobina, riboflavina e outros) que absorvem a energia luminosa de comprimento de onda na faixa do visível e a transferem para o oxigênio triplete ($^3\text{O}_2$), gerando o estado singlete ($^1\text{O}_2$). O oxigênio singlete reage diretamente com as ligações duplas por adição formando hidroperóxidos, diferente do que se observa na ausência de luz e de sensibilizadores, e que por degradação posterior originam aldeídos, álcoois e hidrocarbonetos (RAMALHO e JORGE, 2006).

III.1.3 OXIDAÇÃO TÉRMICA

A oxidação térmica é definida como a taxa de reação de oxidação, responsável por aumentar a massa de óleos e gorduras, devido à sua exposição a condições de elevada temperatura. Em temperaturas suficientemente elevadas, a estrutura de olefinas poli-insaturadas sofre isomerização. Uma vez iniciada a isomerização, um grupo dieno conjugado de uma cadeia de ácido graxo pode reagir com um único grupo de olefinas a partir de uma outra cadeia de ácido graxo, de modo a formar um anel ciclo-hexeno (Figura III-2). Esta reação é denominada Diels Alder e os produtos formados são chamados de dímeros (JAIN e SHARMA, 2010).

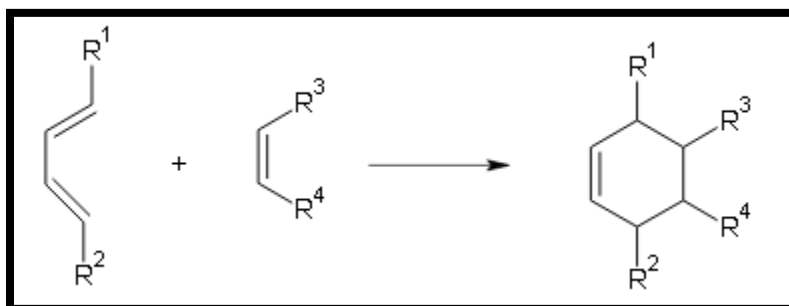


Figura III-2 - Reação de Diels Alder (JAIN e SHARMA, 2010)

Apesar de as três formas de oxidação de cadeias graxas serem possíveis de ocorrer no biodiesel, o mecanismo com mais etapas e mais presente no armazenamento de olefinas em condições padrão é o da auto-oxidação. O biodiesel está susceptível à oxidação em alguma etapa da sua produção e armazenamento, podendo iniciar inclusive na matéria-prima (óleo ou gordura animal) (DAMASCENO, 2011)

III.2 MÉTODO PARA DETERMINAÇÃO DA ESTABILIDADE OXIDATIVA

O método Rancimat determina a estabilidade à oxidação de biodiesel (assim como de gorduras e óleos), acelerando o processo de oxidação através do aquecimento a uma temperatura fixa, muito acima da temperatura ambiente e expondo a amostra a um fluxo controlado de ar. O método Rancimat tornou-se um elemento integrante de normas para combustíveis de biodiesel e suas misturas, em EN14214 e ASTM 6751 (PULLEN e SAEED, 2012).

A metodologia (Figura III-3) do ensaio envolve a passagem do ar a uma taxa constante (10L/h) por uma amostra de 3 g realizada em um vaso de reação que é aquecido até uma temperatura especificada de 110°C. Nestas condições, a formação de produtos da oxidação é acelerada. Primeiramente ocorre a formação de peróxidos e, posteriormente, ácidos carboxílicos de cadeia curta solúveis em água e compostos voláteis (produtos da oxidação secundária). Estes compostos são carregados pela corrente de ar para um recipiente de medição que contém água

destilada, onde a condutividade é monitorada continuamente por eletrodos. Um aumento da condutividade indica um acúmulo de ácidos voláteis na água, devido à oxidação da amostra (PULLEN e SAEED, 2012).

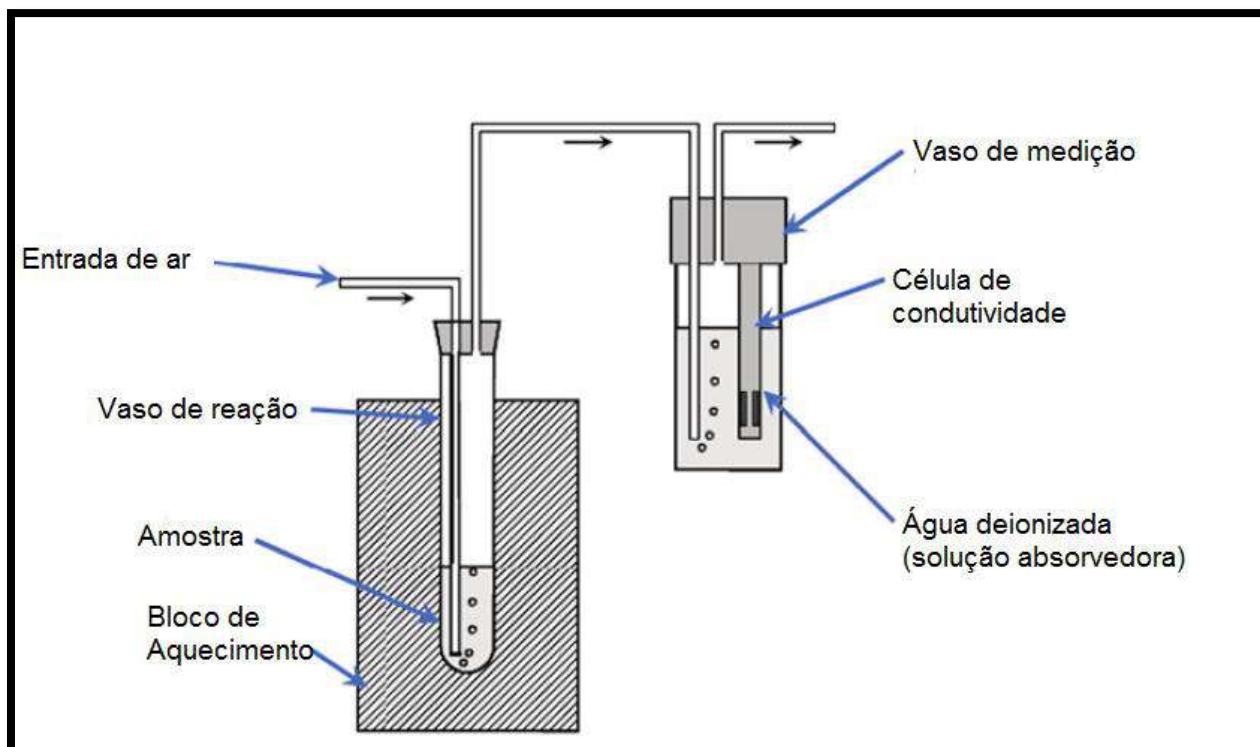


Figura III-3 - Princípio do método Rancimat (PULLEN e SAEED, 2012)

Inicialmente, a oxidação da amostra ocorre lentamente, de modo que a condutividade medida é baixa. A oxidação acelera gradualmente com uma subida constante de leituras de condutividade (Figura III-4). O tempo de indução (TI) é determinado como o tempo de ensaio, calculado em horas, para que os produtos da oxidação secundária sejam notados. Este resultado é avaliado automaticamente pelo *software* do Rancimat (PULLEN e SAEED, 2012). A especificação determinada pela ANP determina o tempo de indução de, no mínimo, 6 horas.

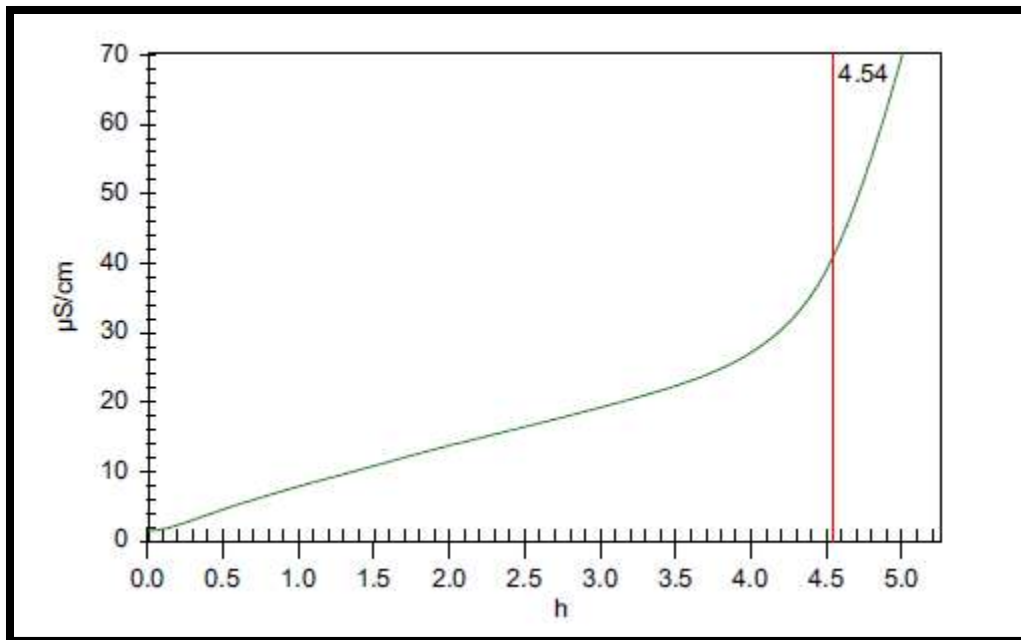


Figura III-4 – Exemplo de gráfico gerado pelo ensaio Rancimat, contendo o TI (PULLEN e SAEED, 2012).

III.3 ANTIOXIDANTES

Antioxidantes atuam retardando o processo de oxidação, mas não são capazes de impedi-lo. O retardo de reação oxidativa foi primeiramente registrado por Berthollet, em 1797, e esclarecido posteriormente, em 1817, por Davy. O responsável por demonstrar que o oxigênio atmosférico era o maior causador de oxidação do ácido graxo livre foi Duclaux. Durante a 1ª Guerra Mundial, Moureu e Dufraise testaram a capacidade anti-oxidativa de inúmeras substâncias. Esses estudos clássicos, atrelados a grande importância da ação oxidante capaz de gerar degradação de propriedades de diversos materiais, como polímeros, alimentos, combustíveis e lubrificantes, desencadearam um enorme interesse nessa linha de pesquisa (BAILLEY, 1993 *apud* RODRIGUES FILHO, 2010).

A escolha do antioxidante mais adequado está relacionada a diferentes fatores: composição química do antioxidante, tipo de oleaginosa empregada na produção de biodiesel e impurezas presentes no produto. A finalidade destes agentes antioxidantes é retardar a etapa inicial da auto-oxidação, capturando espécies de radicais livres formadas durante os processos oxidativos,

interrompendo a reação em cadeia de degradação do combustível. Estes antioxidantes em geral são substâncias que contêm grupos aminas ou hidroxilas com elétrons de valência livres, que são mais eletroativos que os ácidos graxos insaturados presentes na estrutura do biodiesel após a reação de transesterificação (LITWINIENKO, 1999).

III.3.1 CLASSIFICAÇÃO E DESCRIÇÃO

Os antioxidantes são classificados em sintéticos e naturais, e podem ser subdivididos em primários, sinergistas, removedores de oxigênio, biológicos, agentes quelantes e antioxidantes mistos.

Os antioxidantes primários são, geralmente, compostos fenólicos capazes de remover ou inativar os radicais livres formados durante a iniciação ou propagação da reação, através da doação de um átomo de hidrogênio à estas moléculas, interrompendo a reação em cadeia. O mecanismo de ação está representado na Figure III-5.

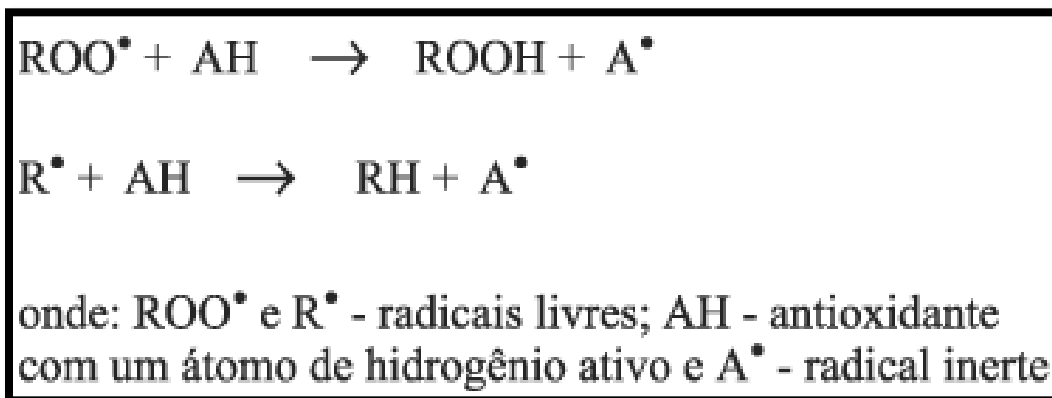


Figure III-5 – Mecanismo de ação para antioxidantes primários (GONDIM, 2009)

O átomo de hidrogênio ativo do antioxidante é abstraído pelos radicais livres R^{\bullet} e ROO^{\bullet} com maior facilidade que os hidrogênios alílicos das moléculas insaturadas. Assim formam-se

espécies inativas para a reação em cadeia e um radical inerte (A^\bullet) procedente do antioxidante. Este radical, estabilizado por ressonância, não tem a capacidade de iniciar ou propagar as reações oxidativas.

Os principais antioxidantes sintéticos deste grupo são: butil-hidroxi-anisol (BHA), butil-hidroxi-tolueno (BHT), terc-butil-hidroquinona (TBHQ) e propil galato (PG). Eles são também os principais antioxidantes utilizados tanto no setor alimentício, como no setor de biocombustíveis. A Figura III-6 apresenta a estrutura desses principais antioxidantes. Os tocoferóis são exemplo de antioxidantes naturais deste grupo.

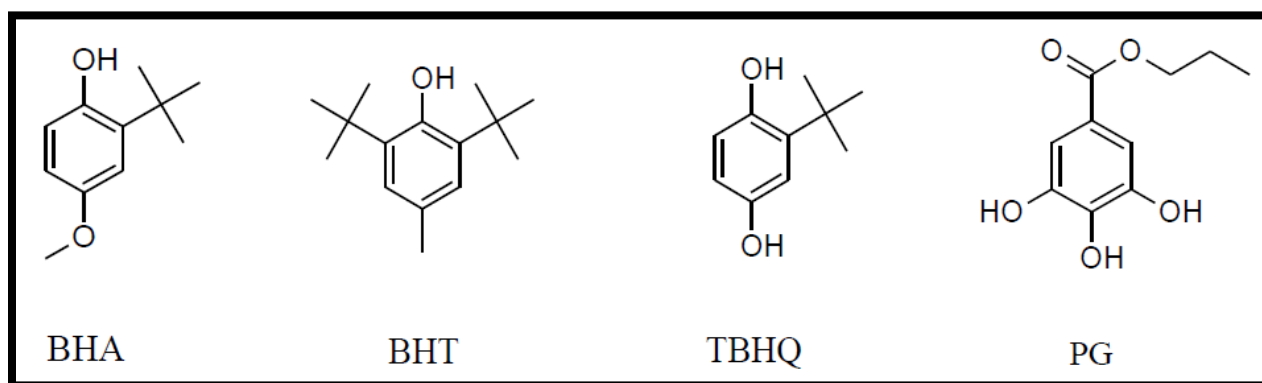


Figura III-6 – Estrutura fenólica dos principais antioxidantes sintéticos (RAMALHO e JORGE, 2006)

Dentro os antioxidantes naturais, os que mais se destacam são os tocoferóis, cuja ação antioxidante é principalmente devida à capacidade em doar hidrogênios fenólicos aos radicais livres. Diversos estudos vem sendo realizados, em relação ao efeito da substituição sobre a atividade do anel fenólico. A eficiência de um fenol como inibidor de oxidação é aumentada pela substituição de grupos alquil volumosos, usualmente butil terciário, na posição *orto*, e também pela substituição de um grupo alquil (atualmente o metil), na posição *para* (RAMALHO e JORGE, 2006). Com isso, aumenta a facilidade de remoção do átomo de hidrogênio pela doação do seu elétron, ajudando a estabilizar o radical então formado, bloqueando as reações subsequentes. (RODRIGUES FILHO, 2010).

III.3.2 CARDANOL

O cardanol é um excelente exemplo de recurso renovável prontamente disponível do líquido da casca da castanha de caju (LCC) ou *cashew nut shell liquid* (CNSL) como é conhecido internacionalmente e vem sendo estudado por possuir atividade antioxidante. A casca da castanha de caju (*Anacardium occidentale L.*) contém um óleo alquilfenólico chamado LCC, que constitui cerca de 25% do peso total da castanha, que por sua vez é produzido em cerca de 5×10^5 toneladas por ano, de baixo valor agregado (AMORATI *et al.*, 2011).

Na parte mais interna da castanha está localizada a amêndoa, constituída de dois cotilédones carnosos e oleosos (Figura III-7), que compõem a parte comestível do fruto, revestida por uma película em tons avermelhados (MAZZETTO e LOMONACO, 2009).

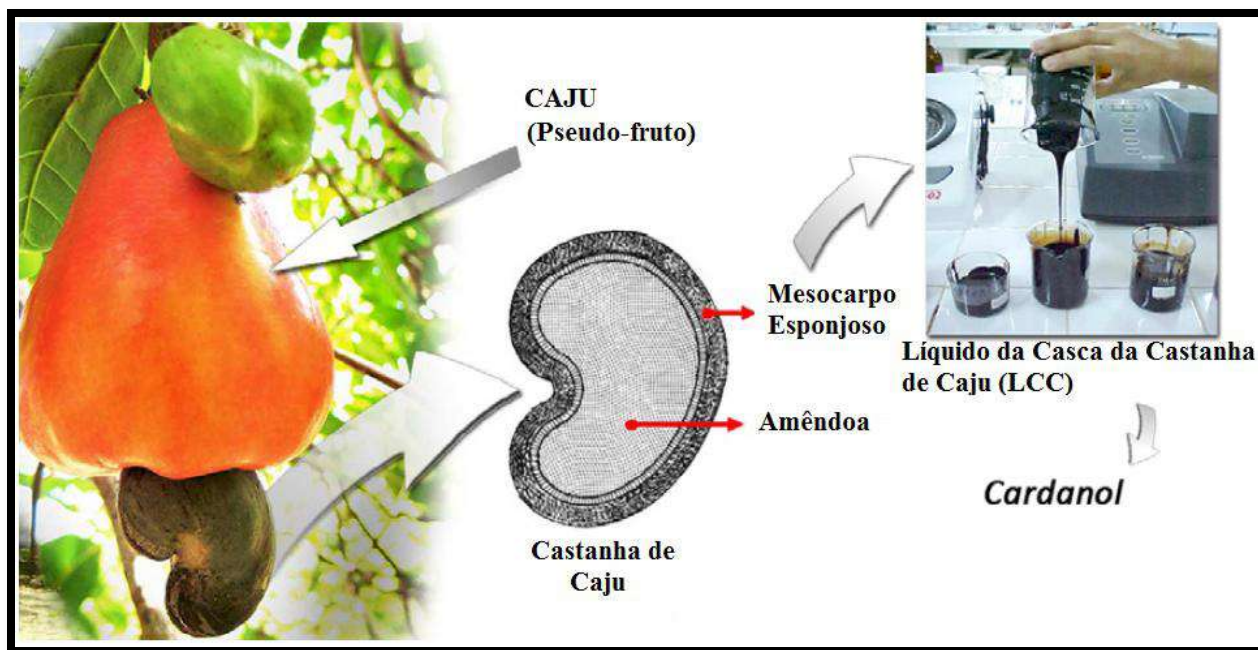


Figura III-7 – Origem do Líquido da Casca da Castanha de Caju (LCC) (MAZZETTO e LOMONACO, 2009)

O LCC é um líquido viscoso constituído, em maior parte por compostos fenólicos, conforme ilustrado na Figura III-8. Pode-se observar semelhança entre os principais componentes do LCC.

Nota-se que todos possuem uma cadeia lateral de 15 carbonos na posição meta do anel aromático, com grau de insaturação que pode variar de zero (composto saturado) a três (composto insaturado) (MOREIRA *et al*, 1998).

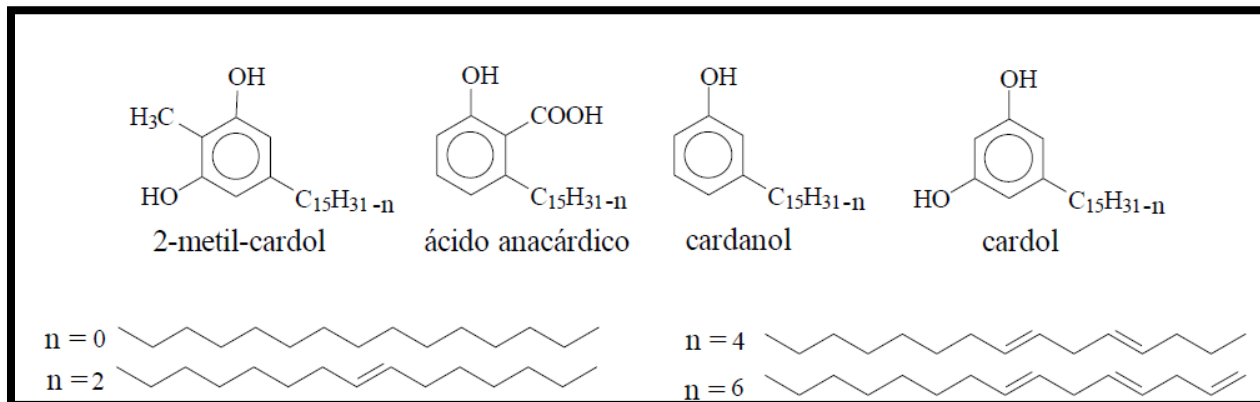


Figura III-8 - Estruturas químicas dos componentes do LCC (MOREIRA *et al*, 1998)

Há indícios que o cajueiro pode ser originário do Brasil e este adapta-se melhor às regiões costeiras do nordeste brasileiro, onde faz parte da vegetação de praias e dunas, além das formações de restingas, permitindo supor que a origem filogenética da espécie reside em limítrofes da Mata Amazônica ou cerrados com ecossistemas da região Nordeste, com base na maior diversidade e adaptação da planta nestas localidades (MAZZETTO e LOMONACO, 2009).

As indústrias de beneficiamento da castanha estão concentradas principalmente no estado do Ceará, que detém cerca de 70% da capacidade instalada da região nordestina (MAZZETTO e LOMONACO, 2009) A Cadeia Produtiva da Cajucultura no Ceará, de acordo com dados do Sindicato das Indústrias de Beneficiamento de Castanha de Caju (Sindicaju) está presente hoje em 60 municípios zoneados. Destaca-se na produção de alimentos e na geração de empregos, sendo 25 mil no campo e 16 mil na indústria. A Cadeia ocupa o segundo lugar na pauta de exportações do Ceará, com a arrecadação de aproximadamente US\$ 150 milhões com a comercialização de amêndoas de castanha. O setor representa 11,46% do total exportado, ficando atrás apenas dos calçados (SINDICAJU, 2013).

O cardanol, um subproduto de base fenólica da indústria da castanha de caju é obtido pela destilação do LCC. Ele é uma mistura de 3-n-pentadecilfenol, 3-(n-pentadeca-8-enil) fenol,

3-(n-pentadeca-8,11-dienil) fenol, 3-(n-pentadeca-8,11,14-trienil) fenol. Assim, devido à sua estrutura química versátil, nos últimos anos, houve um aumento da quantidade de trabalhos em derivados de cardanol na literatura (RIOS e MAZZETTO, 2012). O cardanol é o principal componente do LCC técnico, correspondendo a mais de 70% (p/p) da sua composição (MELE e VASAPOLLO, 2008).

Conforme mostrado na Tabela III-1, a composição química do LCC depende fortemente da temperatura do processo de purificação e extração. Deve ser salientado que: a reação de descarboxilação do ácido anacárdico que ocorre durante o processo à alta temperatura gera misturas de cardanol enriquecido; e o óleo amarelo obtido por destilação de vácuo do LCC, que é chamado de cardanol, é em si mesmo uma mistura de diferentes compostos. A composição média de cardanol (Figura III-9) é: 3-n-pentadecil-fenol (20-30%), 3-(n-pentadeca-8-enil) fenol (70 - 80%), 3-(n-pentadeca-8,11-dienil) fenol (5%), 3-(pentadeca-8,11,14-trienil) fenol (inferior a 5%) (MELE e VASAPOLLO, 2008).

Tabela III-1 – Composição do LCC conforme processo de extração (MELE e VASAPOLLO, 2008)

Componentes	Processo de Extração a Baixa Temperatura	Processo de Extração a Alta Temperatura (80-200°C)
Ácido Anacárdico	70%	<5%
Cardol	20%	20%
Cardanol	5%	70%
Metil Cardol	3%	3%
Material Polimerizado	-	10%
Material não Identificado	2%	2%

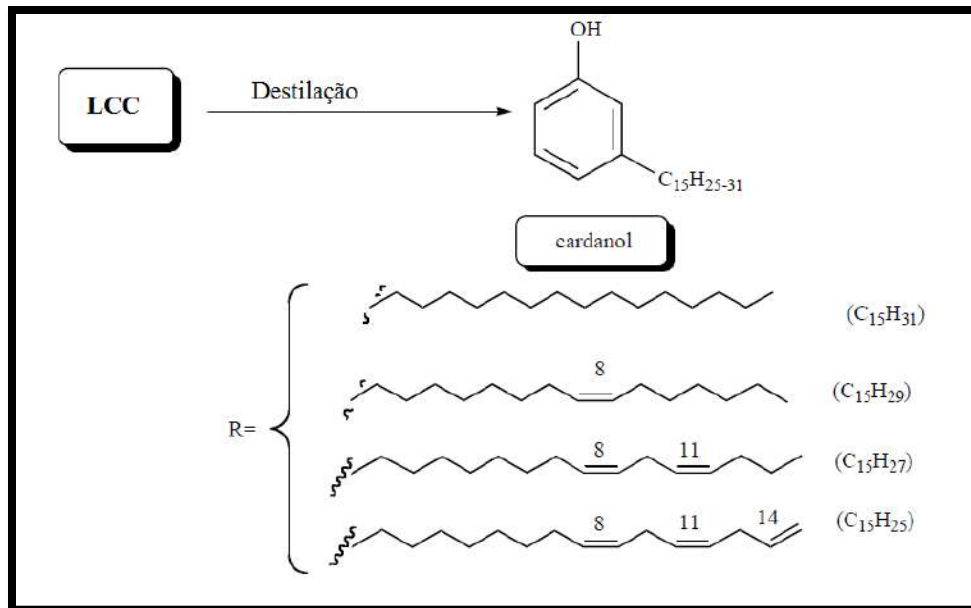


Figura III-9 – Processo de obtenção do cardanol por destilação do LCC (Fonte: MELE e VASAPOLLO, 2008)

Entre os derivados de cardanol, cardanol hidrogenado possui propriedades antioxidantes. Devido a isto, este pode ser utilizado como estabilizador contra o ar, a luz e calor, para vários materiais orgânicos, como por exemplo, lubrificantes, combustíveis, biocombustíveis, polímeros e borrachas. Considerando o cardanol e os derivados de LCC fontes naturais, bem como o aumento da preocupação com a legislação ambiental, estes compostos podem se tornar uma fonte potencial para o desenvolvimento ecológico de novos materiais funcionais (RIOS e MAZZETTO, 2012).

Lomonaco e colaboradores (2012) testaram a atividade antioxidante promovida por compostos fosforilados derivados de cardanol e observou que a atividade foi aumentada quando as concentrações usadas variaram entre 500 e 1000 ppm. Quando aditivado com 2000 ppm, as amostras de biodiesel exibiram um menor efeito na estabilização termo-oxidativa.

CAPÍTULO IV

METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Como etapas da metodologia foi realizado primeiramente um planejamento experimental, com objetivo de otimizar a síntese de biodiesel, utilizando a rota etílica. O biodiesel sintetizado foi caracterizado através das técnicas espectroscópicas FTIR, NIR, ^1H RMN e pela técnica cromatografia gasosa. A conversão da síntese foi determinada com auxílio da técnica de picnometria e de ^1H RMN. A síntese do biodiesel otimizada foi realizada em maior escala e, o produto obtido foi aditivado com 150 ppm de cardanol. A estabilidade oxidativa foi determinada pela técnica Rancimat. A metodologia empregada na elaboração deste trabalho é apresentada na Figura IV-1.

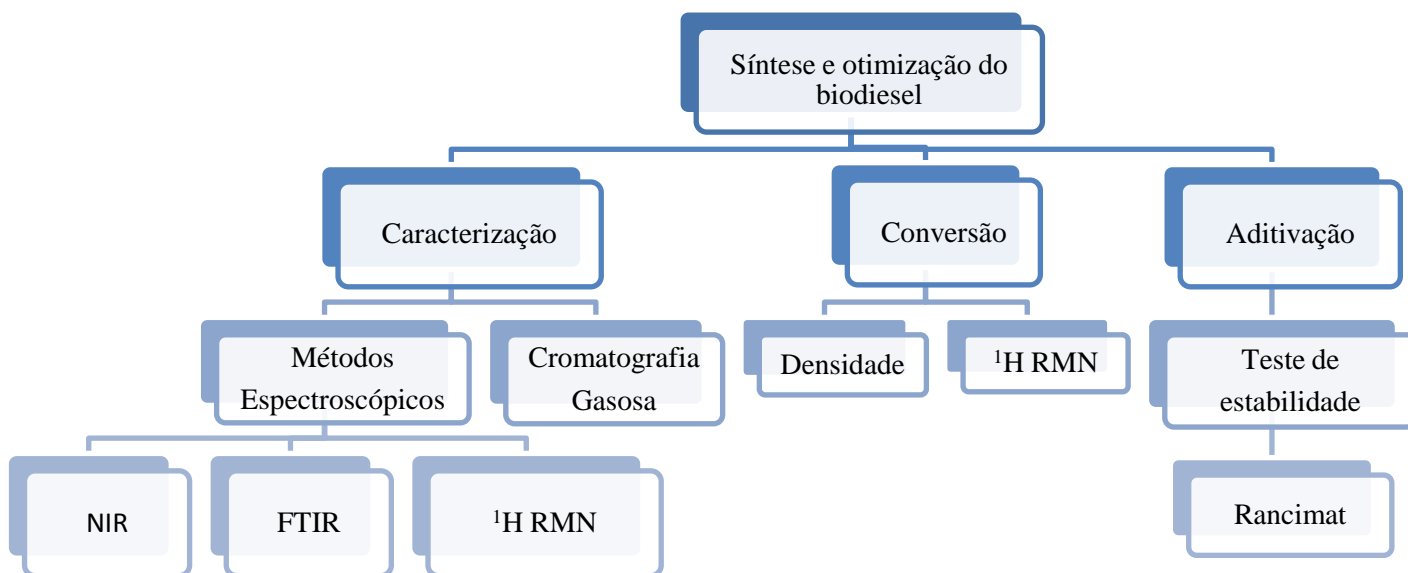


Figura IV-1 – Diagrama de blocos da metodologia experimental.

IV.1 MATERIAIS

IV.1.1. REAGENTES

Os reagentes utilizados no presente trabalho foram:

- óleo de soja (LIZA);
- etanol anidro 99% (VETEC);
- hidróxido de potássio em pérolas (VETEC);
- ácido fosfórico 72% (VETEC);
- sulfato de sódio anidro (VETEC);
- Cardanol (Destilado do LCC, no laboratório Departamento de Processos Orgânicos - DPO);
- Peneira molecular

IV.1.2. EQUIPAMENTOS

Os equipamentos utilizados no presente trabalho foram:

- Vidraria usual de laboratório (becher, balão de 3 bocas, condensador, espátula, termômetro, agitador magnético, funil de adição, funil de separação, fita de pH, mufla, etc);
- Balança analítica Metler Toledo modelo AE 163, com precisão 0,1mg;
- Espectrofotômetro de infravermelho próximo (NIR) Ocean Optics, NIRQUEST 256-2.5 na faixa de 4500 a 11000 cm^{-1} , 10 varreduras e tempo de integração de 4 ms com software *SpectraSuite*;
- Espectrofotômetro de infravermelho Spectrum 100 FT-IR Perkin Elmer.7 e número de *scans* igual a cinco;

- Espectrofotômetro de ^1H RMN Varian UNITY-PLUS 7,05T (300 MHz). Condições de análise: temperatura 27°C, frequência de observação de hidrogênio 299,95 MHz, número de varreduras 128, tempo de reciclo 3 seg, sequência de pulso S2PULL;
- Cromatógrafo gasoso SHIMADZU, modelo 2010. Padrões internos: butenotriol para quantificar glicerina livre e tricaprina para quantificar mono- di- e triglicerídeos;
- Equipamento Rancimat Metrohm, modelo 743. Condições de análise: temperatura 110°C, fluxo de ar 10L/h
- Picnômetro de vidro (capacidade de 25 mL) contendo um termômetro calibrado.

IV.2 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO BIODIESEL

IV.2.1. PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

O planejamento experimental realizado teve como objetivo otimizar a síntese do biodiesel utilizando a rota etílica. Segundo Salvi e Panwar (2012), os parâmetros que influenciam no rendimento da reação de transesterificação são: a razão molar entre o etanol e o óleo, as condições de reação (temperatura, pressão, tempo e agitação), o tipo de catalisador e a sua concentração utilizada, além do grau de refinamento do óleo. Quanto às limitações da produção, destaca-se a transesterificação incompleta dos ácidos graxos no material inicial, métodos de purificação lentos, contaminação, dificuldades de separação relacionadas à produção do glicerol e a saponificação dos reagentes sob certas condições. A partir das observações de Salvi e Panwar (2012) e da análise de parâmetros determinada por Brunschwig e colaboradores (2011), definiu-se 3 parâmetros (razão molar álcool/óleo, tempo e temperatura) que foram variados com a finalidade de se obter a condição otimizada.

Foi utilizado um planejamento fatorial do tipo 2^k que é muito útil em estágios iniciais de um trabalho experimental, e fornece o menor número de corridas com os quais os k fatores podem ser analisados. A análise dos fatores é realizada em dois níveis: alto (+) e baixo (-). No nível alto é adotado o maior valor e o nível baixo, o menor valor (CALADO & MONTGOMERY, 2003). É possível apresentar os dados com variáveis escalonadas (Equações

IV.1 e IV.2), em que seus valores são convertidos em -1 e +1, para os níveis inferior e superior, respectivamente.

$$x_i^- = \frac{X_i^- - X_i}{X_i^+ - X_i^- / 2} = -1 \quad (\text{IV.1})$$

$$x_i^+ = \frac{X_i^+ - X_i}{X_i^+ - X_i^- / 2} = +1 \quad (\text{IV.2})$$

Onde X_i representa X_i médio.

A Tabela IV-1 apresenta o planejamento fatorial 2^3 variando 3 parâmetros independentes com 8 experimentos ($2 \times 2 \times 2$) e 3 pontos centrais, representados por 0, totalizando 11 experimentos. Como variável de resposta, adotou-se a conversão do biodiesel etílico a qual foi determinada através da técnica de espectroscopia ^1H RMN e massa específica. No tratamento de dados foi utilizado o *software* STATISTICA[®]. O tipo de catalisador (KOH, básico homogêneo) e sua concentração (0,8% m/m) mantiveram-se constante, assim como a agitação magnética.

Tabela IV-1 – Matriz de planejamento experimental em termos de variáveis escalonadas.

Variáveis	Níveis		
	(-1)	0	(+1)
Razão EtOH:Óleo	14:01	16:01	18:01
Tempo (h)	1	2	3
Temperatura (°C)	40	55	70
Experimento	Razão Etanol: Óleo	Tempo	Temperatura
BEM-1	-1	-1	-1
BEM-2	1	-1	-1
BEM-3	-1	1	-1
BEM-4	1	1	-1
BEM-5	-1	-1	1
BEM-6	1	-1	1
BEM-7	-1	1	1
BEM-8	1	1	1
BEM-9 (PC)	0	0	0
BEM-9' (PC)	0	0	0
BEM-9'' (PC)	0	0	0

IV.2.2. SÍNTESE DO BODIESEL ETÍLICO DE SOJA

O diagrama das etapas da síntese do biodiesel é apresentado na Figura IV-2. Antes do preparo do catalisador, foi adicionado peneira molecular ao etanol anidro a fim de garantir a ausência total de água no processo. Segundo Mirghani e colaboradores (2011), a água pode ser absorvida pelo biodiesel devido a presença de substâncias originadas na reação de transesterificação, tais como, mono e diglicerídeos que podem atuar como substâncias emulsionantes. A contaminação por água é também um problema potencial quando se utiliza certos catalisadores químicos, tais como os hidróxidos alcalinos que reagem com álcoois produzindo alcóxidos e liberando água como subproduto.

O catalisador utilizado foi o KOH, homogêneo e básico. Foi pesado a massa de KOH previamente calculada e adicionou-se volume de etanol seco conforme razão especificada no

planejamento. A solução foi mantida em banho ultrassom por 60 minutos ou até que todo o hidróxido fosse solubilizado. Essa solução de etóxido de potássio foi mantida em presença de peneira molecular por um período de 24 horas para remoção da água formada (Figura IV-3 (a)).

A reação de transesterificação (Figura IV-3 (b)) ocorreu em um balão de 3 bocas. Certa quantidade de óleo foi adicionada ao balão. Em uma das bocas foi acoplado o condensador, em outra o termômetro e a terceira foi vedada. O óleo foi mantido sob aquecimento e agitação até que atingisse a temperatura estabelecida, conforme o planejamento experimental. Quando esta foi atingida, a solução contendo catalisador (KOH) dissolvido em etanol foi adicionada ao balão, com auxílio de um funil de adição, deixando-se gotejar a solução vagarosamente.

A mistura reacional, em agitação constante, foi mantida sob controle de temperatura até que o tempo pré estabelecido fosse atingido, após o qual, os produtos obtidos na síntese foram vertidos para um funil de decantação. Como não ocorreu separação de fases naturalmente, foi necessário adicionar salmoura 25% e solução ácida de H_3PO_4 5% para neutralização (Figura IV-3(c)). Ao aparecimento das duas fases, descartou-se a fase glicerínica localizada na parte inferior do funil, enquanto que a fase superior continha os ésteres etílicos. O excesso de álcool e água contidos no produto neutralizado da fase superior foi removido através de um rota-evaporador. Ao final deste processo, o produto foi seco com sulfato de sódio, filtrado e armazenado em frasco âmbar sob atmosfera de nitrogênio.

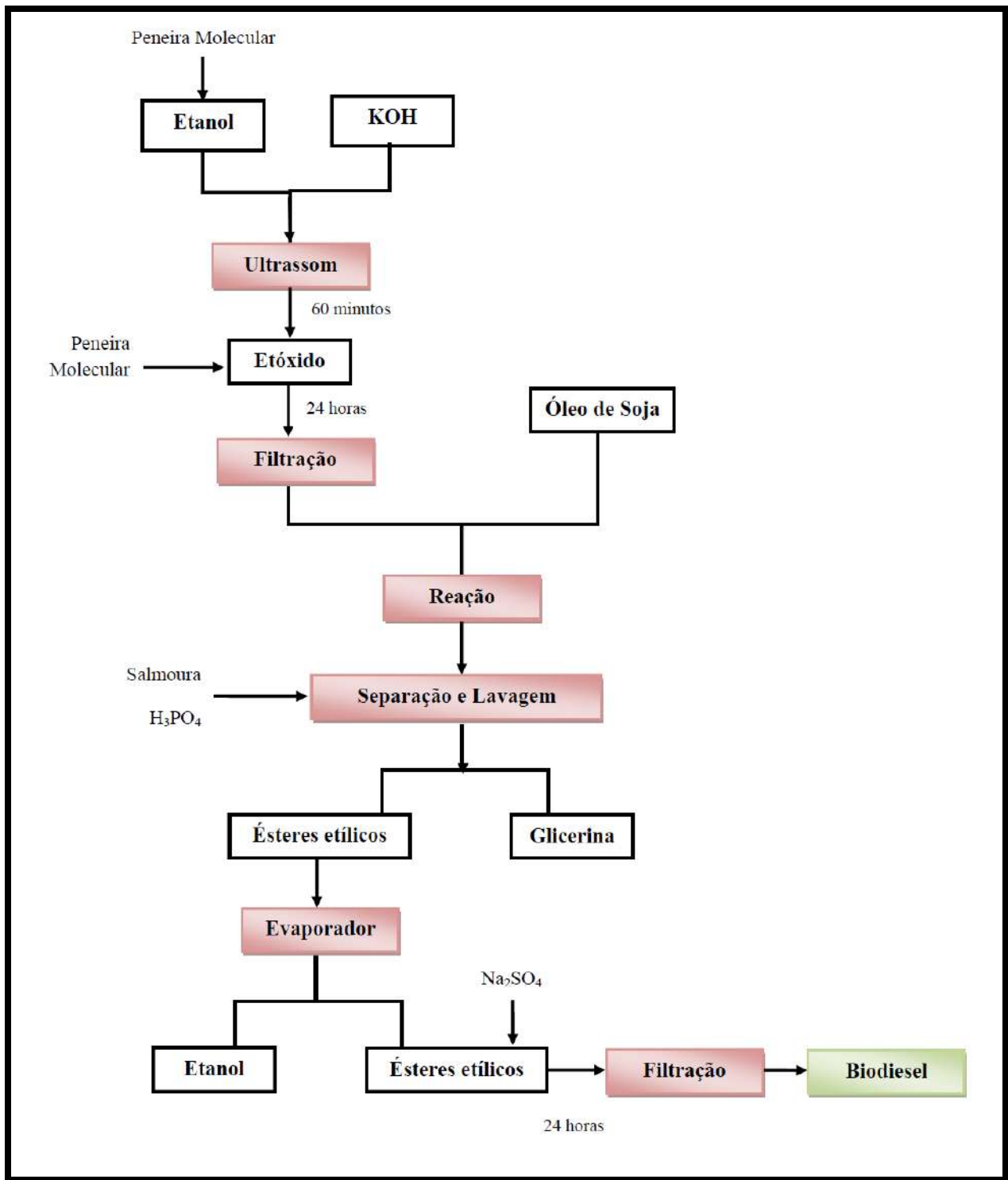


Figura IV-2 – Diagrama contendo as etapas da síntese do biodiesel etílico



Figura IV-3 Etapas da síntese: (a) Preparo do catalisador, (b) Reação de transesterificação e (c) Purificação do biodiesel etílico.

IV.2.3. CÁLCULO DA CONVERSÃO DO BIODIESEL ETÍLICO

A conversão em ésteres etílicos foi determinada utilizando-se diferentes técnicas: gravimetria e ressonância magnética nuclear de hidrogênio (^1H RMN).

IV.2.3.1 GRAVIMETRIA

As conversões das sínteses de biodiesel etílico foram calculadas de acordo com a Equação IV.3. Considera-se, para fins de cálculo, que não haja contaminantes no produto.

$$\text{Conversão (\%)} = \frac{\text{Massa experimental}}{\text{Massa teórica}} * 100 \quad (\text{IV.3})$$

Onde, Massa = volume (V)*densidade (ρ)

A densidade relativa dos ésteres etílicos em relação à água foi determinada utilizando um picnômetro (Figura IV-4).

Para determinar a massa teórica de biodiesel produzido na reação de transesterificação, deve-se determinar o n° de mols de biodiesel (Equação IV.4) e multiplicá-lo pela sua massa molecular (308,55 g/ mol) (Equação IV.5).

$$N^{\circ} \text{ mols biodiesel} = 3 * N^{\circ} \text{ mols óleo}^2 \quad (\text{IV.4})$$

$$\text{Massa teórica biodiesel} = N^{\circ} \text{ mols biodiesel} * MM_{\text{biodiesel}} \quad (\text{IV.5})$$

Para a realização do procedimento é necessário que o conjunto picnômetro + termômetro esteja em uma temperatura pré-estabelecida. A temperatura utilizada neste procedimento foi 25°C e manteve-se constante durante todo o procedimento. A metodologia foi realizada como descrita abaixo:



Figura IV-4 – Picnômetro contendo amostra de biodiesel

² No cálculo da massa molecular do óleo foi utilizado o índice de saponificação (IS). Para o óleo de soja, utilizou-se IS=190.

$$IS = \frac{3 * 56 * 1000}{MM_{\text{óleo}}}$$

- a) O picnômetro foi pesado em balança analítica e foi anotado o valor da massa.
- b) Foi adicionada água destilada ao picnômetro.
- c) O termômetro foi inserido rapidamente, fazendo com que o excesso de água saísse pela abertura do picnômetro. Bolhas não podem estar presentes no sistema. O conjunto foi pesado em balança analítica e foi anotado o valor da massa. O procedimento foi feito em triplicata.
- d) O líquido foi removido e o picnômetro foi lavado com etanol e acetona.
- e) Após seco, a amostra (biodiesel) foi adicionada ao picnômetro. Repetiu-se o mesmo procedimento descrito em (c).

IV.2.3.2 RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE HIDROGÊNIO (¹H RMN)

As amostras de biodiesel foram diluídas em um padrão de CDCl₃ e analisadas no equipamento Varian UNITY-PLUS em tubos de 5 mm. Os dados obtidos foram tratados no *software Mestre C*. Para a análise quantitativa da conversão dos ésteres etílicos, foi necessário utilizar a transformada de Fourier para o cálculo da área de integração dos picos de interesse.

A fim de calcular a conversão dos ésteres etílicos, três métodos foram propostos por diferentes autores. No primeiro, a Equação IV.6 foi proposta por Guzzatto e colaboradores (2012). Ela é descrita pelos valores de integração do átomo de hidrogênio do éster etílico (I_{EE-CH_2} , $\delta = 4,15$ ppm) e do átomo de hidrogênio metilênico adjacente ao grupo carbonila ($I_{\alpha-CH_2}$, $\delta = 2,30$ ppm). O fator 2 que divide ambos valores de integração é o fator de normalização e pode ser omitido.

$$C_{EE} = \left(\frac{I_{EE-CH_2}/2}{I_{\alpha-CH_2}/2} \right) \quad (IV.6)$$

No segundo método, os sinais sobrepostos na região entre 4,0 e 4,4 ppm referentes aos hidrogênios etóxi dos ésteres com os metilênicos do glicerol no óleo foram integrados. Battisti e

colaboradores (2009) utilizaram apenas essa região para quantificar a conversão da síntese pela rota etílica através da obtenção de uma curva de calibração contendo misturas de óleo e ésteres etílicos. Foi determinada a relação das áreas dos hidrogênios sobrepostos, dividindo-se a área dos 4 hidrogênios metilênicos do glicerol (A1), pela dos hidrogênios do carbono etóxi dos ésteres etílicos (A2), conforme apresentado na Figura IV-5.

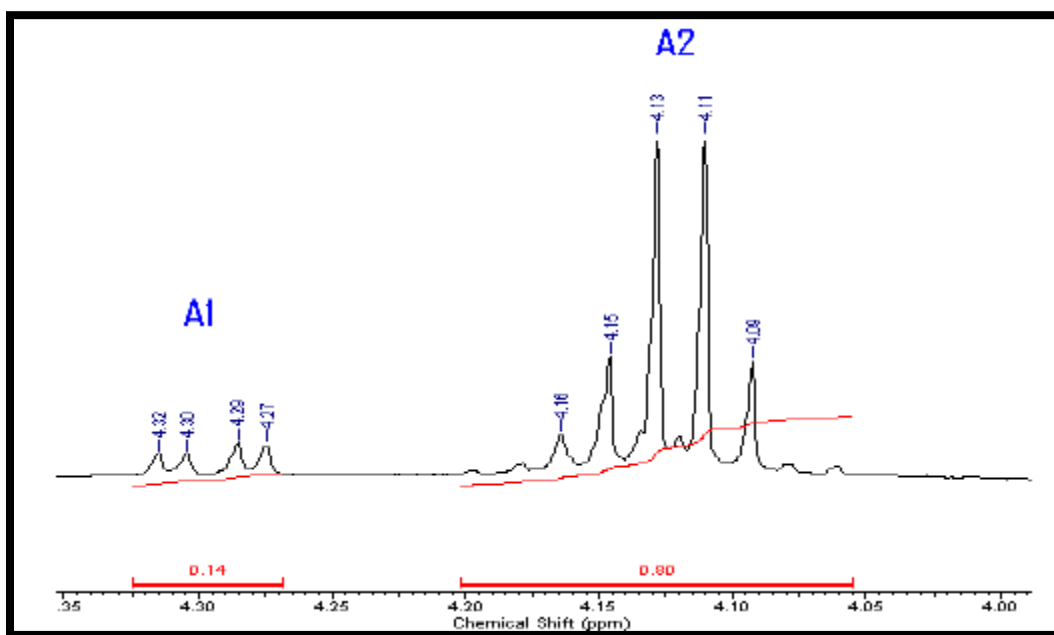


Figura IV-5 – Região do espectro de ^1H RMN em 4,05- 4,40 ppm (Battisti *et al*, 2009).

Battisti e colaboradores (2009) integraram as áreas dos picos A1 e A2 no espectro de ^1H RMN, calcularam o $\ln(A_1/A_2)$ e determinaram a curva de calibração (Equação IV.7) com o objetivo de quantificar a conversão da síntese do biodiesel produzido através da rota etílica.

$$\text{Conversão (\%)}_{\text{RMN}} = 100 - \frac{\ln\left(\frac{A_1}{A_2}\right) + 2,5105}{0,0258} \quad (\text{IV.7})$$

Por fim, o cálculo do rendimento da síntese de biodiesel etílico em porcentagem de etil-ésteres de ácidos graxos produzidos na reação de transesterificação foi proposto por Reda, Costa e Sossela (2008) A Equação IV.8 relaciona o valor da integral em δ 4,2 ppm e em δ 2,2 ppm.

$$R (\%)_{RMN} = \frac{Val_{i4,2ppm}}{Val_{i2,2ppm}} \quad (IV.8)$$

Onde R%: rendimento da reação de transesterificação em porcentagem de ésteres etílicos de ácidos graxos produzidos;

Val_{i4,2ppm}: valor da integral em 4,2 ppm;

Val_{i2,2ppm} : valor da integral em 2,2 ppm;

IV.2.4. CARACTERIZAÇÃO DO BIODIESEL ETÍLICO

O biodiesel obtido em diferentes condições de síntese foi caracterizado pelos seguintes métodos: espectroscopia de FTIR, espectroscopia de NIR, espectroscopia de ¹H RMN e cromatografia gasosa.

IV.2.4.1 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO MÉDIO (FIR)

As amostras de biodiesel foram analisadas em equipamento da Perkin Elmer.7 em ATR (Refletância Total Atenuada) com varredura de 5 *scans*. A faixa do número de onda variou entre 4000 a 600 cm⁻¹.

IV.2.4.2 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO PRÓXIMO (NIR)

As amostras de biodiesel foram analisadas em equipamento da Ocean Optics, utilizando cubeta de quartzo com caminho óptico de 1mm e 10 varreduras. A faixa do número de onda de interesse está próximo a região de 5000 cm⁻¹.

Os dados experimentais obtidos pelas técnicas FTIR e NIR foram tratados nos *softwares* Excel e *Origin 8*. As regiões características dos espectros de biodiesel etílico foram analisadas de forma qualitativa.

IV.2.4.3 ESPECTROSCOPIA DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE HIDROGÊNIO (^1H RMN)

As amostras de biodiesel foram diluídas em CDCl_3 e analisadas no equipamento da UNITY-PLUS em tubos de 5mm. Os dados obtidos foram avaliados através do *software* Mestre C.

IV.2.4.4 CROMATOGRAFIA GASOSA (CG)

Apenas duas amostras de biodiesel obtidas na etapa de otimização foram submetidas à análise de cromatografia gasosa com o objetivo de determinar o teor de contaminação por glicerol livre, mono, di e triglicerídeos e glicerina total livre.

Condições de análise:

- Padrões internos: butenotriol para quantificar glicerina livre e tricaprina para quantificar mono- di- e triglicerídeos
- Coluna DB5HT da marca J e W;

30 m x 0,32 mm x 0,1 μm , composta de 95 % de dimetil polisiloxano e 5 % de fenilmetilpolisiloxano, para altas temperaturas.

- Detector DIC à 380°C;
- Injetor *on column* com rampa de aquecimento;
- Programação da temperatura do forno (coluna): - 50 °C por 1 min;

Taxa de 15 °C/min, até 180 °C.

Taxa de 7 °C/min, até 230 °C.

Taxa de 20 °C/min, até 380°C por 10 min.

- Volume de injeção 1mcl;
- Fluxo coluna de 3mL/min de gás de arraste hidrogênio.

IV.2.5. TESTE DE ESTABILIDADE OXIDATIVA

A aditivação com 150 ppm de cardanol foi realizada no biodiesel produzido nas mesmas condições que o biodiesel BEM-2. A determinação da estabilidade oxidativa do biodiesel foi realizada em equipamento Rancimat da Metrohm, segundo a norma EN-14112, que é a metodologia oficial adotada pela ANP, descrita no tópico III.2 – MÉTODO PARA DETERMINAÇÃO DA ESTABILIDADE OXIDATIVA. Os dados de todas as medições analíticas foram realizadas em duplicata.

As amostras analisadas foram:

- Biodiesel puro (branco);
- Biodiesel aditivado com cardanol;
- Biodiesel puro na presença de aço carbono P110;
- Biodiesel aditivado com cardanol na presença de metal.

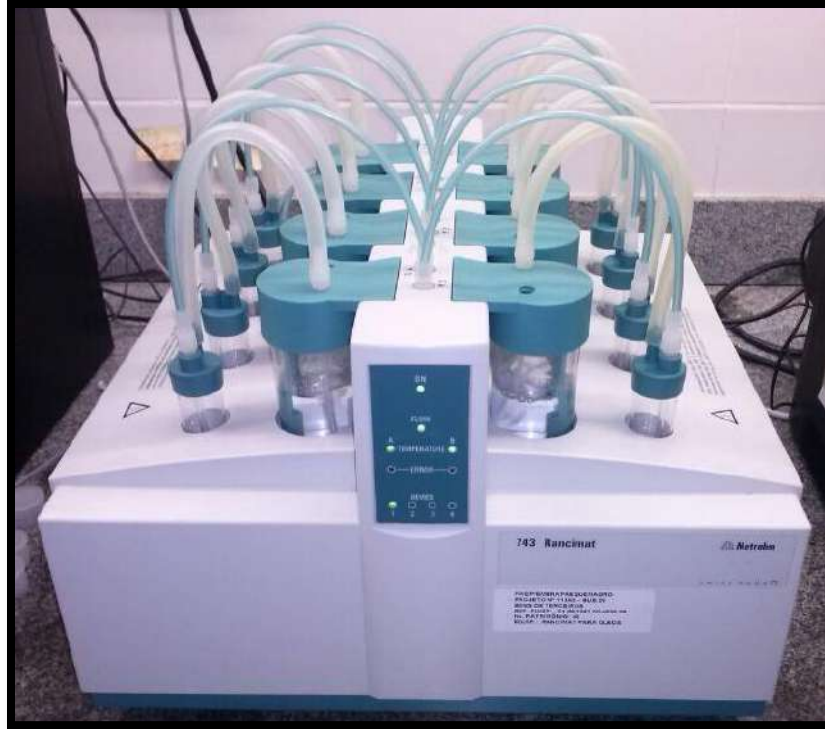


Figura IV-6 - Equipamento Rancimat

CAPÍTULO V

RESULTADOS E DISCUSSÃO

V.1 SÍNTESE E CONVERSÃO DE BIODIESEL ETÍLICO

O preparo do catalisador apresentou dificuldades acima do esperado. Ao adicionar etanol anidro ao hidróxido de potássio, na proporção de 1% em massa, este não foi totalmente solubilizado e a mistura apresentou-se bastante turva. A porcentagem de catalisador foi então diminuída para 0,8% em massa e a mistura (catalisador + etanol anidro) foi mantida em banho ultrassom até que todo o KOH estivesse solubilizado.

Em relação à purificação e neutralização, todos os produtos dos experimentos foram submetidos à duas lavagens com quantidades variadas de salmoura e de ácido fraco H_3PO_4 . A adição foi feita de forma bastante lenta para evitar ao máximo a formação de emulsões. Na primeira lavagem, o pH dos produtos obtidos nas sínteses variaram entre 7,5 e 8,5 e quando submetidos a segunda lavagem, todos alcançaram a condição de neutralidade.

Após a neutralização, o produto de cada experimento passou por um rota-evaporador para que fosse retirado o álcool e a água residuais. Removido os contaminantes, os produtos foram vertidos para um funil de decantação onde pode-se perceber a presença de duas fases, nos experimentos BEM-1 a BEM-6, sendo a fase inferior densa e escura. Essa fase é, provavelmente, glicerina que estava presente nos produtos e foi polimerizada. Com a remoção do álcool, a emulsão foi quebrada, acarretando na separação da fase glicérica e da fase contendo os ésteres etílicos. Nos experimentos BEM-7 e BEM-8, não houve formação de duas fases, porém, o aspecto ficou bastante turvo. Nos experimentos do ponto central, também não ocorreu formação de duas fases e o aspecto era límpido.

Ao realizar uma análise comparativa do aspecto dos produtos obtidos, foi possível perceber que o produto dos experimentos BEM-2, BEM-3, BEM-4 e BEM-6 mostraram-se mais límpidos, enquanto que o produto dos experimentos, BEM-1, BEM-5, BEM-7 e BEM-8 apresentaram-se mais turvos. Ao comparar os produtos do ponto central, BEM-9, BEM-9' e

BEM-9'', o aspecto dos dois primeiros estava bastante semelhante, enquanto que o último estava levemente mais turvo.

A Tabela V-1 apresenta os resultados de densidade relativa e conversão do planejamento experimental.

Tabela V-1 - Densidade relativa e conversão dos 11 experimentos realizados.

Experimento	Razão Etanol: Óleo	Tempo	Temperatura	Densidade Relativa, 25°C	Conversão (%)
BEM-1	14:01	1	40	0,778	75,2
BEM-2	18:01	1	40	0,879	88,3
BEM-3	14:01	3	40	0,880	91,7
BEM-4	18:01	3	40	0,879	86,6
BEM-5	14:01	1	70	0,876	89,7
BEM-6	18:01	1	70	0,880	78,4
BEM-7	14:01	3	70	0,890	-
BEM-8	18:01	3	70	0,896	98,5
BEM-9 (PC)	16:01	2	55	0,908	96,3
BEM-9' (PC)	16:01	2	55	0,901	97,4
BEM-9'' (PC)	16:01	2	55	0,898	97,0

(-) Rendimento acima de 100% devido aos contaminantes presentes.

Foram obtidos valores de densidade relativa entre 0,778 e 0,908. As conversões, calculadas através do método gravimétrico, variaram entre 75,2% no experimento BEM-1 a 98,5% no experimento BEM-8. Como já descrito por Macedo e Nogueira (2004), a conversão da síntese de biodiesel utilizando a rota etílica é menos eficiente do que pela rota metílica. Assim, conversões acima de 94,3% podem conter contaminantes que mascaram o valor real da síntese. Bastos e colaboradores (2009) realizaram um planejamento experimental variando porcentagem mássica de etanol (15,9-44,1%) e temperatura (40-60°C) com 3 réplicas no ponto central. As conversões variaram entre 40 a 91,52%. Com a porcentagem mássica de álcool em 44,1% e temperatura de 50°C foi atingida a maior conversão e a densidade obtida foi de 926,6 kg / m³, fora da especificação.

V.1.1 CONVERSÃO PELA METODOLOGIA GRAVIMÉTRICA

A ANP estabelece que a massa específica, à 20°C, do biodiesel produzido por qualquer rota alcoólica (metílica ou etílica) deve estar na faixa de 850 a 900 kg/m³.

Cavalcante (2010) estabeleceu uma equação para predição da densidade de biodiesel proveniente de diferentes matérias-primas. Para o biodiesel etílico de soja, a Equação V.1 descreve o comportamento da massa específica em função da temperatura.

$$\rho \left(\frac{g}{cm^3} \right) = -0,0007 * T(^{\circ}C) + 0,8914 \quad (V.1)$$

Substituindo a temperatura por 25°C (ambiente) na Equação V.1, a densidade encontrada é 0,8739 g/cm³ (873,9 kg/m³). Logo, a densidade das amostras de biodiesel produzido deve estar próximo à esse valor. As amostras que apresentaram o resultado mais próximo à esse valor foram as dos experimentos BEM-2, BEM-3, BEM-4, BEM-5 e BEM-6, conforme observado na Tabela V-1.

A densidade relativa foi calculada para todos os 11 experimentos. Convertendo os valores encontrados para kg/m³, estes variaram entre 778 e 908 kg/m³, ambos fora da especificação da ANP. Porém é importante ressaltar que a análise da densidade relativa foi realizada em 25°C e não 20°C, como estabelecido pela ANP.

O máximo valor de conversão ocorreu na amostra BEM-8, quando foi utilizado todos os fatores no nível alto, razão molar 18:1, tempo de 3 horas e temperatura de 70°C, enquanto que a conversão mais baixa (BEM-1) foi obtida com os fatores no nível baixo, razão molar 14:1, tempo de 1 hora e temperatura de 40°C. Neste último caso, o valor da densidade relativa também foi a mais baixa.

V.1.2 CONVERSÃO POR RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE HIDROGÊNIO (¹H RMN)

A partir das Equações³ IV.6, IV.7 e IV.8, as conversões da reação de transesterificação foram calculadas (Tabela V-2). Os valores determinados pelos 3 métodos mostram diferentes valores de conversão para cada amostra.

Tabela V-2 - Conversões de biodiesel etílico por ¹H RMN

Amostra	Razão Etanol: Óleo	Tempo	Temperatura	Conversão (%)		
				Equação		
				IV.6	IV.7	IV.8
BEM-1	14:01	1	40	1,0	-	99,9
BEM-2	18:01	1	40	1,0	-	97,2
BEM-3	14:01	3	40	1,0	-	95,4
BEM-4	18:01	3	40	2,1	-	97,9
BEM-5	14:01	1	70	1,0	-	94,0
BEM-6	18:01	1	70	1,0	-	-
BEM-7	14:01	3	70	1,0	-	93,9
BEM-8	18:01	3	70	0,9	-	-
BEM-9	16:01	2	55	1,4	85,9	71,6
BEM-9'	16:01	2	55	1,2	72,1	83,6
BEM-9''	16:01	2	55	1,1	72,1	88,9

Pela Equação IV.6, as conversões das amostras apresentaram valores baixos, variando entre 0,9 a 2,1%.

Quando utilizada a Equação IV.8, o percentual de conversão variou entre 71,6% (BEM-9) a 99,9% (BEM-1). O biodiesel que apresentou maior percentual de conversão calculado pela densidade relativa, BEM-8, foi sintetizado com todas as variáveis no nível alto (razão molar

³

$$C_{EE} = \left(\frac{I_{EE-CH_2/2}}{I_{\alpha-CH_2/2}} \right) \text{ (IV.6);}$$

$$\text{Conversão (\%)}_{RMN} = 100 - \frac{\ln(A_1/A_2) + 2,5105}{0,0258} \text{ (IV.7);}$$

$$R (\%)_{RMN} = \frac{val_{i4,2ppm}}{val_{i2,2ppm}} \text{ (IV.8)}$$

etanol/óleo 18:1, tempo = 3 horas e temperatura = 70°C). Ao contrário da técnica gravimétrica, a ressonância magnética nuclear, exibiu maior conversão para o biodiesel BEM-1, na qual as variáveis encontravam-se no nível baixo (razão molar etanol/óleo 14:1, tempo = 1 hora e temperatura = 40°C).

Na Figura V-1, é mostrada a igualdade das áreas A1 e A2 do óleo de soja, como descrito por Battisti e colaboradores (2009). A análise foi realizada em todas as amostras do planejamento experimental. Nos espectros das amostras BEM-1 a BEM-8 foi detectada a presença de apenas um quarteto (A2) referente aos prótons metilênicos da etoxila (-O-CH₂-CH₃), conforme Figura V-2. Como a área A1 é nula, e o cálculo da conversão depende do logaritmo dessa área, como descrito na equação IV.7, não foi possível calcular a conversão para as amostras BEM-1 a BEM-8. Nas amostras do ponto central (Figura V-3), a área A1 não é nula e as conversões calculadas foram BEM-9: 85,9%; BEM-9': 72,1% e BEM-9'': 72,1%.

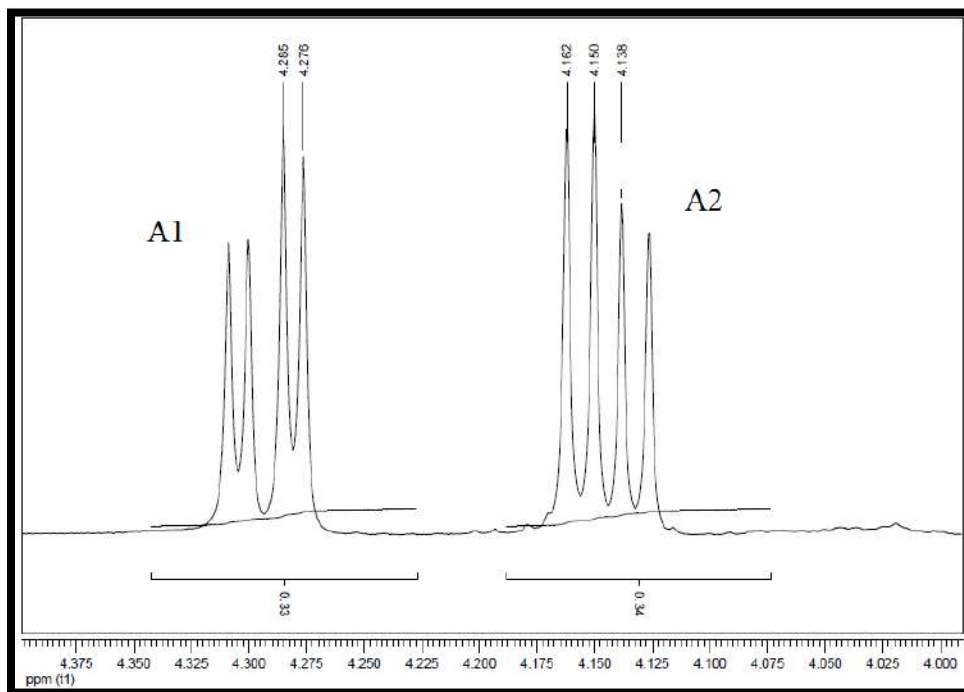


Figura V-1 - Expansão dos sinais do espectro de ¹H RMN na região entre δ 4,05 a 4,40 ppm do óleo de soja

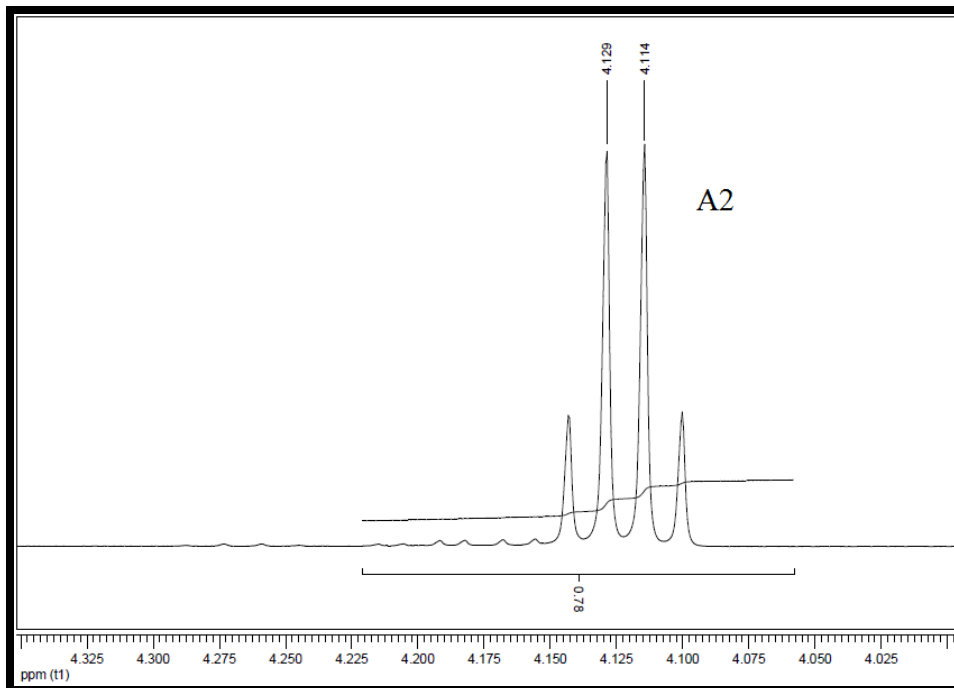


Figura V-2 - Expansão dos sinais do espectro de ^1H RMN na região entre δ 4,05 a 4,40 ppm da amostra BEM-1.

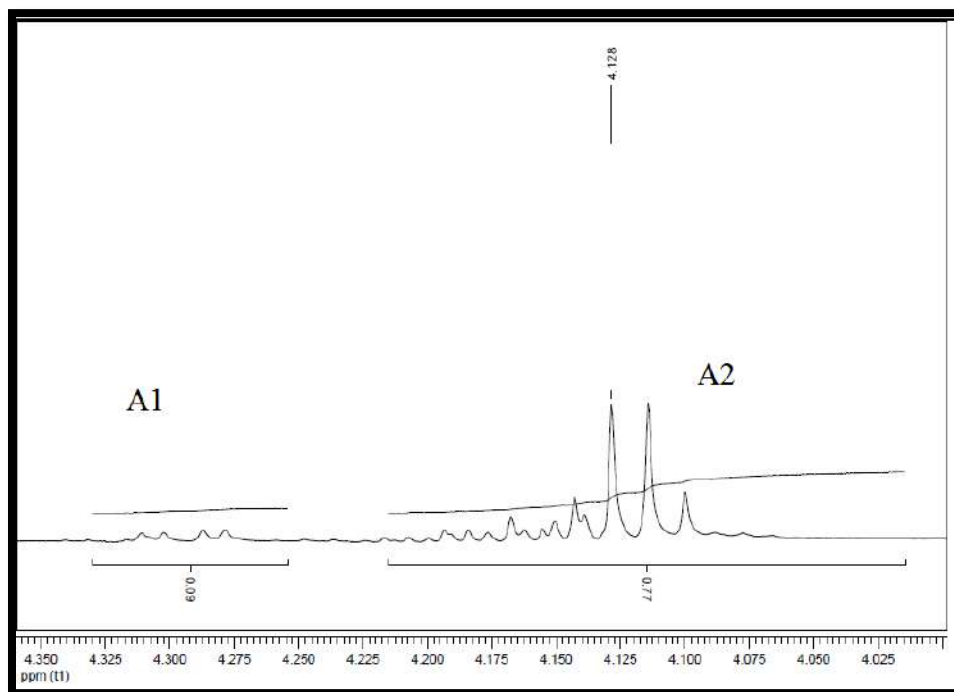


Figura V-3 - Expansão dos sinais do espectro de ^1H RMN na região entre δ 4,05 a 4,40 ppm da amostra BEM-9.

V.2 CARACTERIZAÇÃO DO BIODIESEL

V.2.1. ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO MÉDIO (FIR)

As análises espectroscópicas de FTIR foram utilizadas de forma qualitativa, pois é possível identificar regiões características nos espectros de biodiesel e possíveis contaminações. As amostras de biodiesel apresentaram espectros de FTIR bastante similares (Figura V-4).

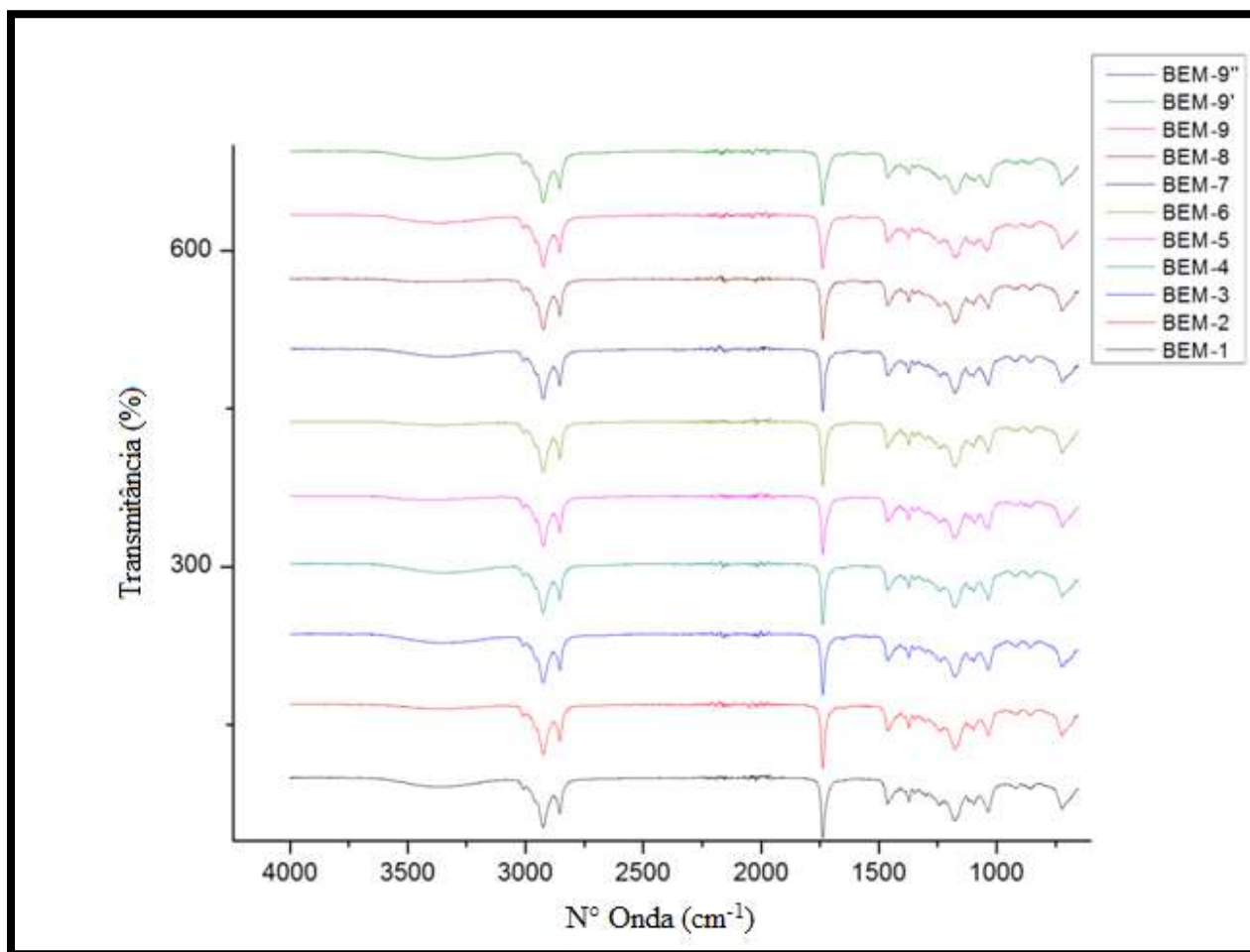


Figura V-4 - Espectros de FTIR das amostras de biodiesel etílico

A Figura V-5 exibe o espectro de FTIR para a amostra BEM-4, onde são observadas regiões características, descritas a seguir.

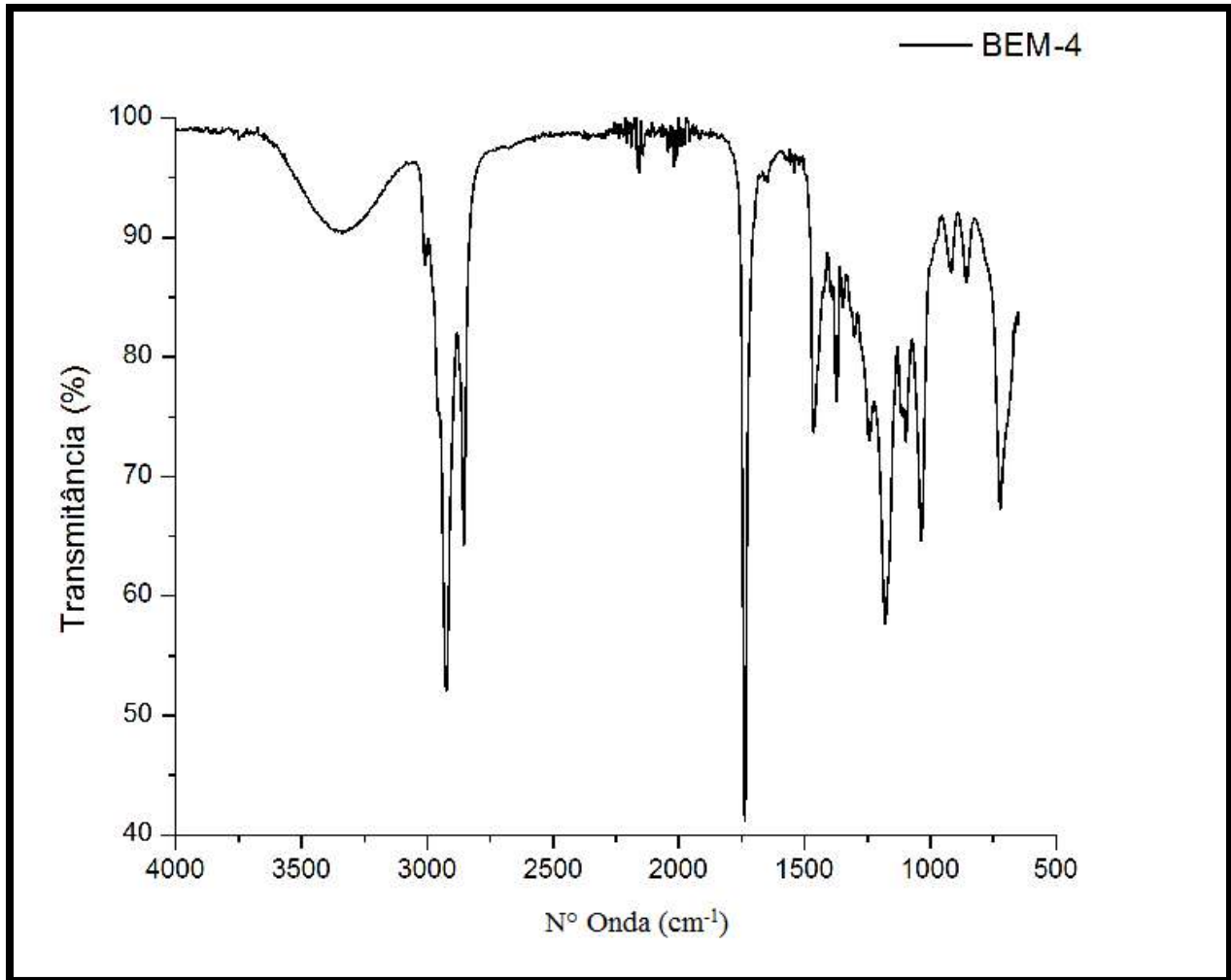


Figura V-5 – Espectro de FTIR da amostra BEM-4.

A região próxima ao número de onda 3500 cm^{-1} corresponde ao estiramento de hidroxila (O-H). A contaminação por etanol e/ou água é responsável pela absorção característica nessa região de frequência. A presença de água é responsável por alargar esta banda (MIRGHANI *et al*, 2011).

A partir dos espectros de FTIR das amostras de biodiesel etílico, na região 3800-3100 cm^{-1} apresentados na Figura V-6 e mediante as informações citadas, pode-se observar que as amostras cujas bandas são presentes nessa região apresentam contaminação por etanol e/ou água. Já as amostras cuja absorção é pequena, possuem transmitância mais próxima a 100% e estão menos contaminadas.

Logo, as amostras BEM-2, BEM-3, BEM-5, BEM-6 e BEM-8 apresentaram menor contaminação de etanol e/ou água quando comparadas com as amostras BEM-1, BEM-4, BEM-7 e BEM-9. A amostra BEM-6 exibiu menor contaminação, enquanto a amostra BEM-4 foi a mais contaminada. Ambas amostras exibiram aspecto límpido, e valores de densidade próximo ao calculado pela Equação V.1.

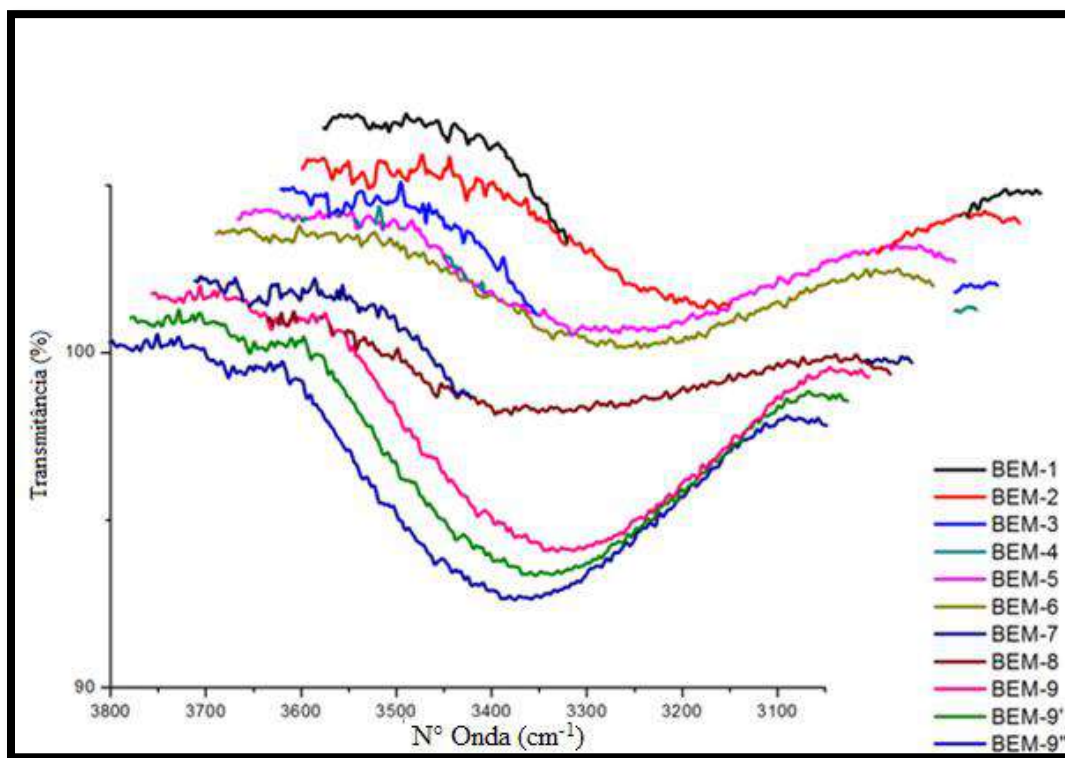


Figura V-6 - Região 3800-3100 cm^{-1} dos espectros de FTIR das amostras de biodiesel etílico

Ao comparar os espectros das amostras do planejamento experimental do ponto central na Figura V-7, pode-se perceber que o biodiesel referente aos experimentos BEM-9' e BEM-9'' apresentaram mesmo teor de contaminantes em relação ao biodiesel do experimento BEM-9.

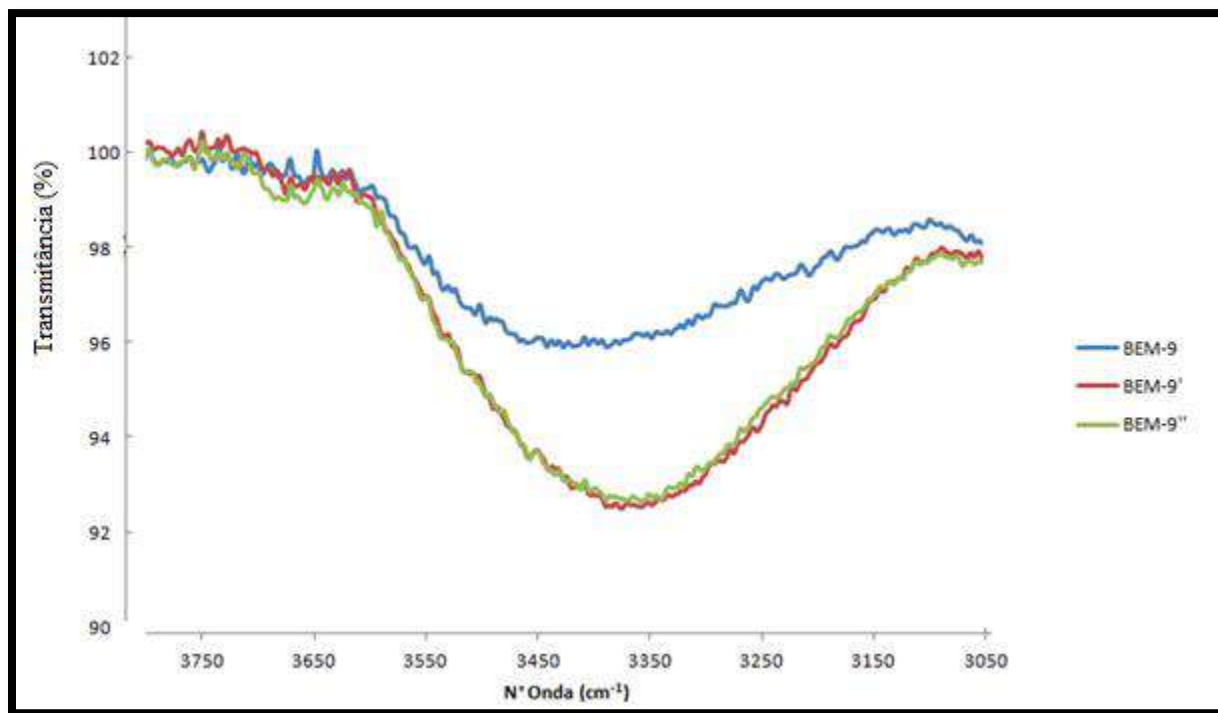


Figura V-7 - Região 3800-3050 cm⁻¹ dos espectros de FTIR dos produtos do ponto central do planejamento experimental.

A presença de água (HO-H) pode ser observada na região de 1650 cm⁻¹ (MIRGHANI *et al*, 2011). A Tabela V-3 exibe as transmitâncias observadas nos 11 experimentos nessa região. As amostras BEM-3 e BEM-4 apresentaram maior contaminação correspondente ao menor valor de transmitância.

A ANP estabelece que a porcentagem de álcool (metanol e/ou etanol) aceitável é 0,20% em massa e o teor de água limite é 200 mg / kg, porém a purificação de biodiesel etílico é muito mais complexa do que a do biodiesel metílico devido ao efeito dispersante de subprodutos da reação de transesterificação com o etanol. A reação paralela de saponificação aumenta a

formação de emulsões, dificultando a etapa de purificação. Isso explica o fato do biodiesel etílico ter conversões menores que o biodiesel metílico.

Tabela V-3 - Transmitância das amostras do planejamento experimental em 1650 cm⁻¹

Amostra	Transmitância (%)
BEM-1	96,5
BEM-2	95,6
BEM-3	94,6
BEM-4	94,6
BEM-5	96,9
BEM-6	97,1
BEM-7	95,2
BEM-8	95,1
BEM-9	96,5
BEM-9'	96,8
BEM-9''	96,6

A região 1447-1425 cm⁻¹ referente à deformação angular assimétrica (CH₃) foi utilizada por Mahamuni e colaboradores (2009) e pode ser utilizada no presente trabalho para avaliação qualitativa da presença ou ausência de óleo de soja. Nestas regiões só há presença de bandas em espectros de biodiesel. Na Figura V-8 é possível perceber a ausência de óleo em todas as amostras do planejamento experimental.

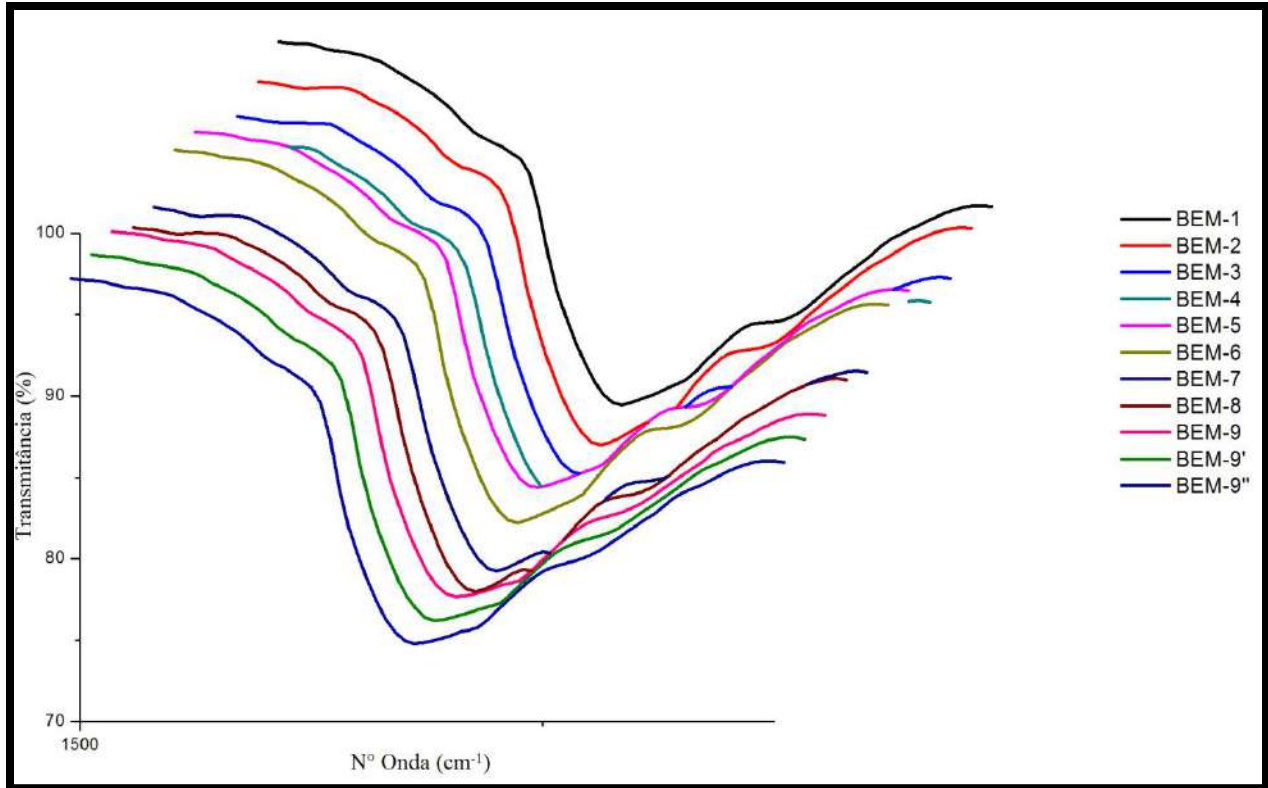


Figura V-8 - Região de 1445-1425 cm^{-1} dos Espectros de FTIR das amostras do planejamento experimental.

V.2.2. ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO PRÓXIMO (NIR)

A Figura V-9 exhibe o espectro de NIR obtido para as amostras de biodiesel sintetizadas pela rota etílica.

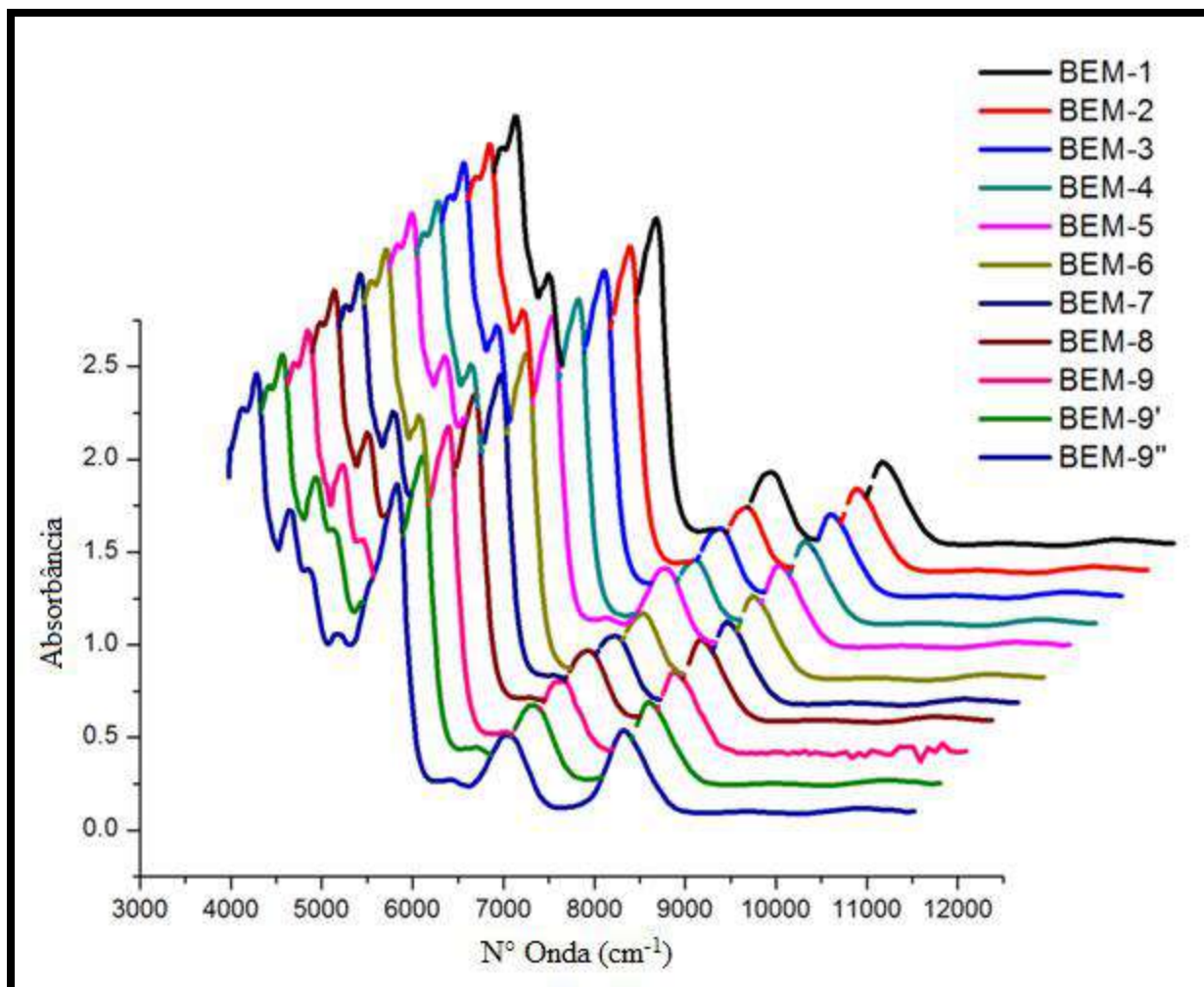


Figura V-9 - Espectro de NIR das amostras do planejamento experimental.

A espectroscopia de NIR foi utilizada de forma qualitativa para investigar a contaminação das amostras por etanol. Neste caso, a contaminação por álcool foi observada (Figura V-10) na faixa entre 5000 e 4900 cm⁻¹ (NASCIMENTO, 2012). Diferentemente da espectroscopia de FTIR, em que etanol e água foram determinados em conjunto na região de número de onda 3500 cm⁻¹.

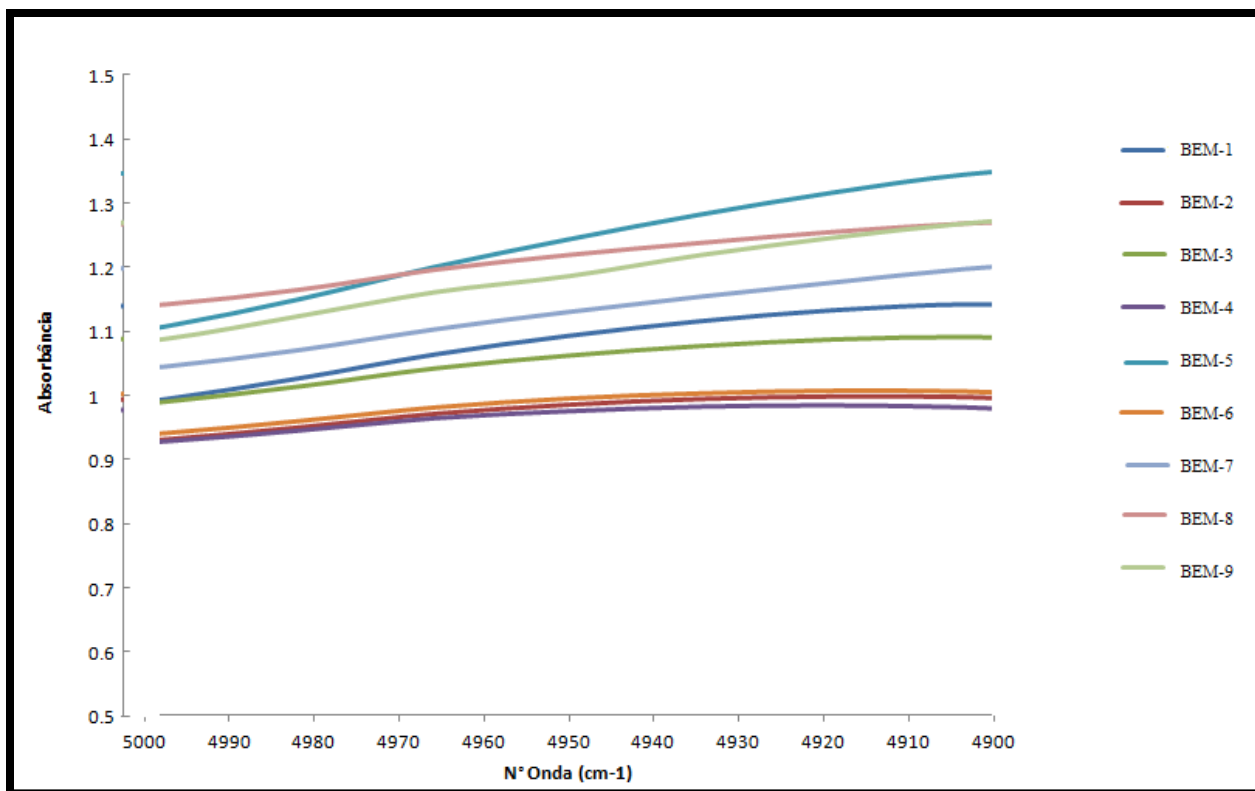


Figura V-10 - Região de 5000 a 4900 cm^{-1} dos espectros de NIR das amostras do planejamento experimental.

Os resultados da espectroscopia revelaram que as amostras dos experimentos BEM-5, BEM-8 e BEM-9 apresentaram contaminação por álcool. Enquanto as amostras BEM-2, BEM-4 e BEM-6 exibiram as menores intensidades de absorção nesta região, indicando menor teor de etanol. As amostras BEM-1, BEM-3 e BEM-7 apresentaram um teor de contaminação intermediário entre as amostras citadas. É possível verificar que o teor de etanol cresce no sentido BEM-4 < BEM-2 < BEM-6 < BEM-3 < BEM-1 < BEM-7 < BEM-9 < BEM-8 < BEM-5.

A amostra BEM-4 que exibiu presença de contaminação na região próximo ao número de onda 3500 cm^{-1} na espectroscopia de FTIR, continha contaminação por água, sendo esta confirmada pelo aparecimento de uma banda em 1650 cm^{-1} .

V.2.3. RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE HIDROGÊNIO (^1H RMN)

Pela Figura V-11 pode-se perceber que, para o óleo de soja puro, o espectro apresenta os duplos dubletos (dd) na região de δ 4,138 a 4,285 ppm, característicos dos prótons metilênicos glicéricos (a e a'). Após a reação de transesterificação do óleo de soja, obtêm-se um espectro da amostra BEM-2 do planejamento experimental (Figura V-12) ausente dessa característica. Neste caso, somente a presença de um quarteto (q) é detectada em δ 4,126 ppm dos prótons metilênicos da etoxila ($-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$, a''). Esse espectro obtido na Figura V-12 é característico de espectros de biodiesel etílico, indicando que a reação de transesterificação obteve resultados satisfatórios. Foram obtidos espectros similares, contendo um quarteto, nas amostras BEM-1 a BEM-8.

Com os espectros obtidos na análise de ^1H RMN, também foi possível confirmar a contaminação por etanol em algumas amostras. A Figura V-13 apresenta o espectro da amostra BEM-5 contendo um pico na região de δ 3,709, indicando presença de etanol. Esta amostra apresentou o pico mais acentuado nessa região, mas este também estava presente nas amostras BEM-1, BEM-9' e BEM-9'', corroborando com os resultados obtidos com as outras técnicas espectroscópicas.

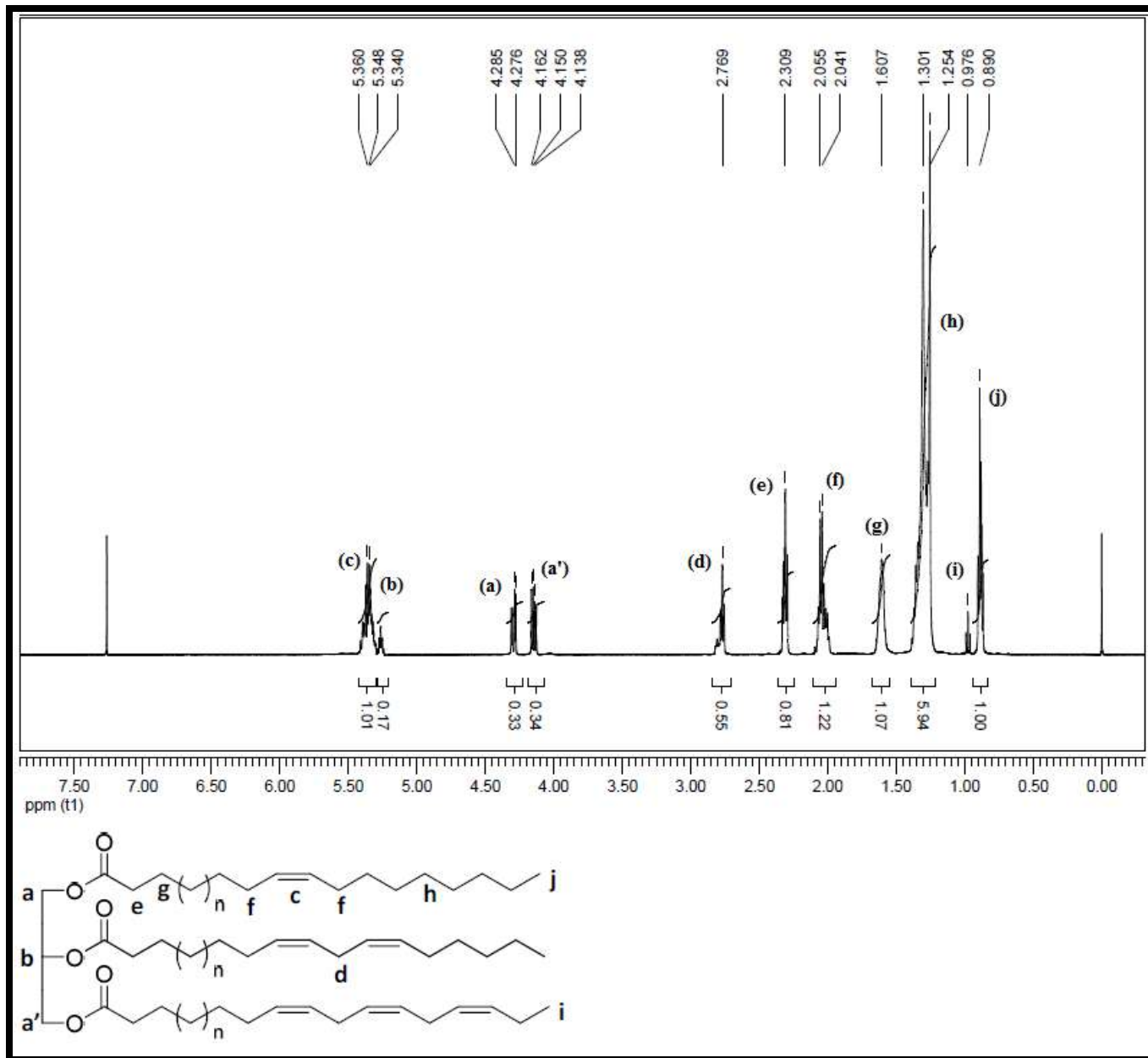


Figura V-11 - Espectro de ^1H RMN para o óleo de soja

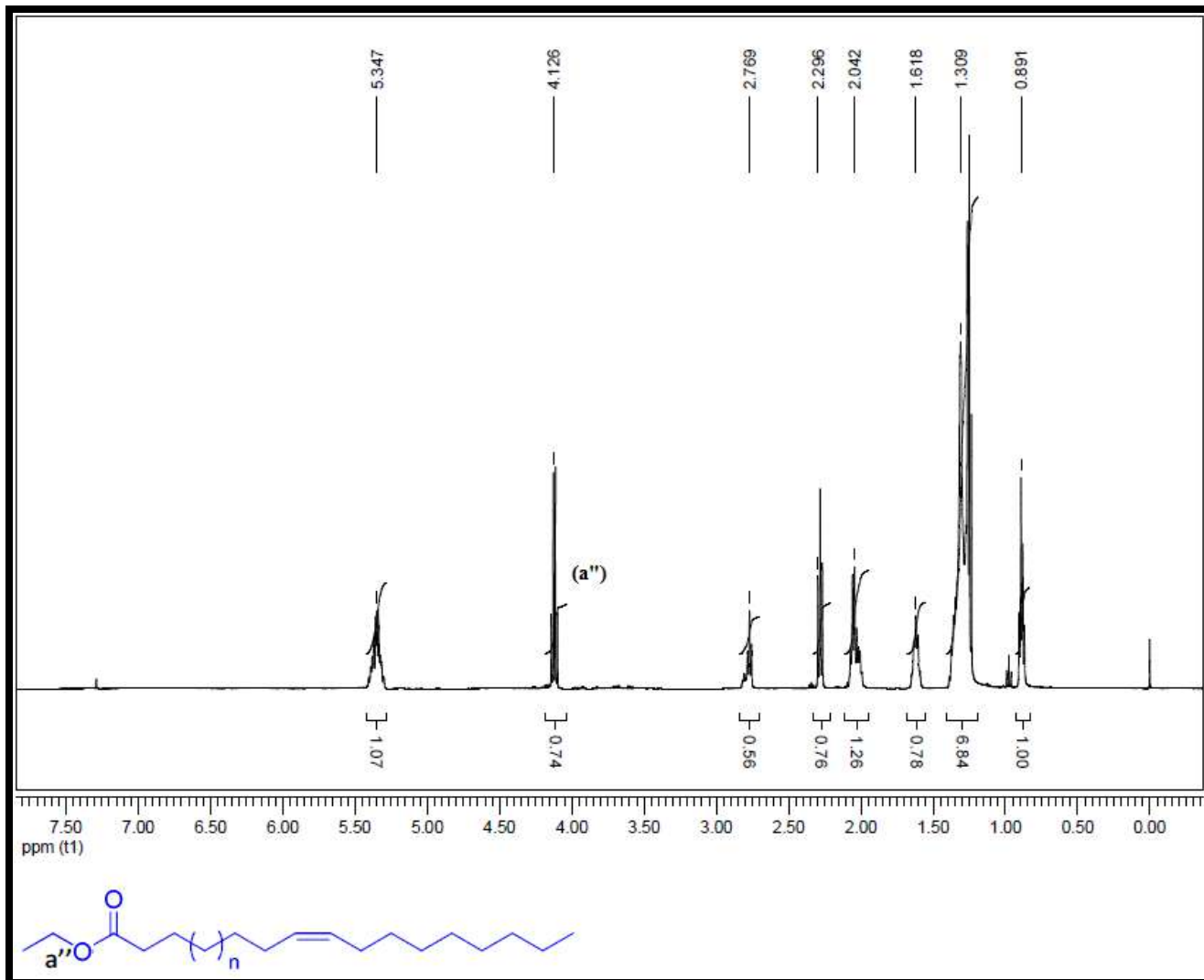


Figura V-12 - Espectro de ^1H RMN da amostra BEM-2 de biodiesel étílico obtido por transesterificação

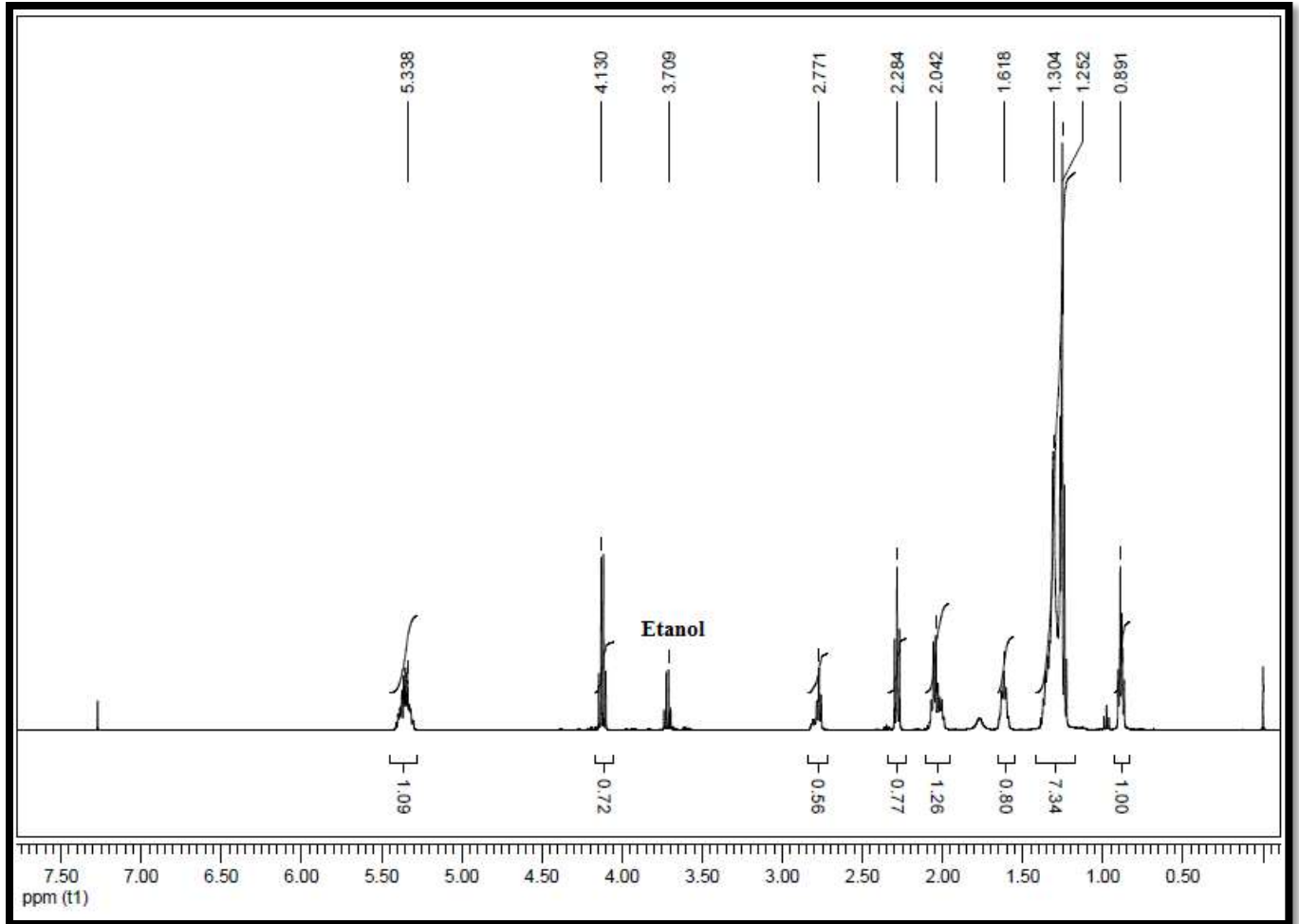
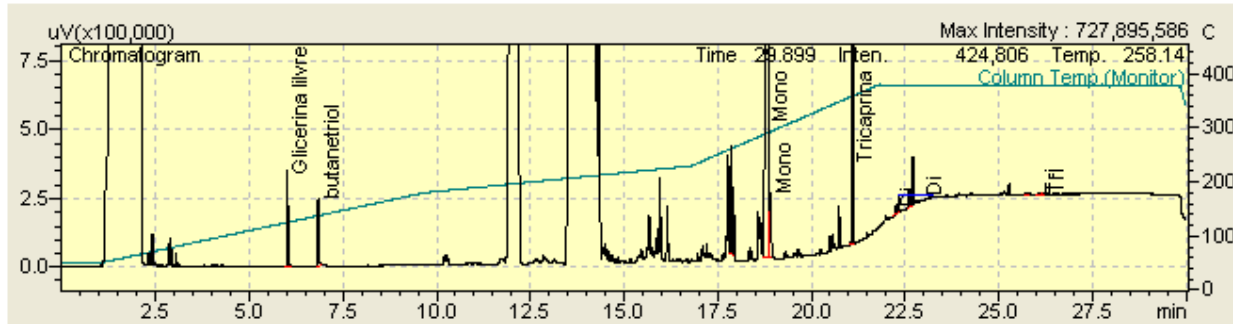


Figura V-13 - Espectro de ¹H RMN da amostra BEM-5 de biodiesel etílico obtido por transesterificação contendo contaminação com etanol

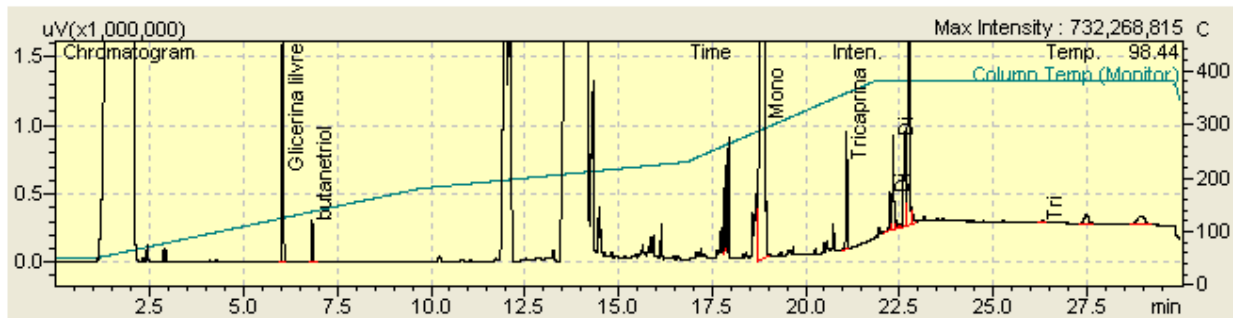
V.2.4. CROMATOGRAFIA GASOSA (CG)

Para análise por cromatografia gasosa, duas amostras foram submetidas aos testes. O biodiesel BEM-2 e BEM-8 foram escolhidos, pois o primeiro apresentou bons resultados nas análises de espectroscopia de FTIR, NIR e ¹H RMN e 88,3% de conversão e, o segundo converteu 98,5% pela determinação da densidade relativa, porém apresentou sinais de contaminação, principalmente por etanol.

O resultado da cromatografia (Figura V-14) está apresentado para as amostras escolhidas (a) BEM-2 e (b) BEM-8. Na Tabela V-4, os resultados obtidos são comparados com o limite imposto pela ANP.



(a)



(b)

Figura V-14 – Cromatograma de CG das amostras (a) 2 e (b) 8 provenientes da síntese de biodiesel etílico.

Tabela V-4 Resultado da cromatografia gasosa das amostras BEM-2 e BEM-8 provenientes da síntese de biodiesel etílico e limite regulado pela ANP

	Unidade	Amostra 2	Amostra 8	Limite ANP
Glicerol livre, máx	% massa	0,10	0,94	0,02
Glicerol total, máx	% massa	1,08	4,22	0,25
Monoacilglicerol, máx	% massa	3,65	10,6	0,80
Diacilglicerol, máx	% massa	0,22	3,51	0,20
Triacilglicerol, máx	% massa	0,0007	0,0059	0,20

Os índices de glicerol livre, glicerol total, monoacilglicerol, diacilglicerol e triacilglicerol foram analisados. Apenas o índice de triacilglicerol para ambas amostras encontrava-se dentro do limite, todos os outros apresentaram valores acima do especificado. Isso pode ser explicado pelas Figuras II.4 e II.5, que mostram a sequência de reações consecutivas da transesterificação em que a primeira reação é a conversão rápida de triacilglicerol em diacilglicerol. Mono- e diacilgliceróis são produtos intermediários da reação de transesterificação, cuja cinética é lenta e podem estar presentes no produto final.

A amostra BEM-2 apresentou valores inferiores de contaminação em relação à amostra BEM-8. Esses resultados corroboram com a presença de etanol na amostra BEM-8 já que a sua não remoção prejudica a purificação da amostra.

V.3 RESULTADO DOS ENSAIOS DE ESTABILIDADE

A estabilidade oxidativa de biodiesel etílico de soja puro foi testada por Rancimat por alguns autores e comparada ao presente trabalho (Tabela V-5). A Tabela V-6 e a Figura V-15 apresentam, respectivamente, os tempos médios de indução e os gráficos obtidos nas análises de oxidação acelerada utilizando o equipamento Rancimat das amostras de (a) biodiesel etílico puro, (b) biodiesel etílico aditivado com 150 ppm de cardanol, (c) biodiesel etílico na presença do metal aço carbono P110 e (d) biodiesel etílico aditivado com cardanol na presença de metal.

Tabela V-5 – Comparação entre Tempo de Indução encontrado por outros autores e no presente trabalho

AUTOR	TI (h)
Domingos et al (2007)	0,16
Vale (2011)	3,58
Leonardo (2012)	5,73
Presente trabalho	3,65

Domingos e colaboradores (2007) testaram o biodiesel produzido na indústria Ecomat Ecológica Matogrossense Ltda. (Cuiabá-MT, Brazil) e encontrou o tempo de indução de 0,16 horas . O aumento da estabilidade foi alcançado utilizando o aditivo BHT em concentrações entre 200 e 7000 ppm. Vale (2011) encontrou o tempo de 3,58 horas para o biodiesel sintetizado nas seguintes condições: razão molar etanol/óleo 11,8:1, 2% de catalisador KOH, tempo de reação de 1 hora e temperatura ambiente. Leonardo (2012) testou o biodiesel etílico de soja proveniente da usina Fertibom e obteve o valor de 5,73 horas para o tempo de indução.

Um derivado do cardanol foi utilizado na análise oxidativa de óleos minerais realizado por Mazzetto e colaboradores (2012). Os óleos foram submetidos a um fluxo de oxigênio por 164 horas à 100°C. No final do processo as amostras não aditivadas encontravam-se completamente oxidadas, enquanto as aditivadas mantinham sua transparência inicial.

Em geral, os materiais utilizados em tanques de armazenamento de biodiesel são o aço e o alumínio. Metais tais como alumínio, chumbo e cobre com diferentes tamanhos de partícula foram utilizados para testar a estabilidade oxidativa de biodiesel puro e aditivados com α -tocoferol, PG, BHA, BHT, PY e TBHQ por Yang e colaboradores (2013). Neste estudo, o cobre e chumbo mostraram forte efeito na diminuição da estabilidade oxidativa, e os aditivos PY e TBHQ foram os mais eficientes no aumento do tempo de indução.

O tempo de indução do biodiesel aditivado no presente trabalho foi praticamente igual ao tempo de indução do biodiesel puro, mostrando que o aditivo não teve influência na resistência à oxidação nesta concentração. O biodiesel de soja possui grande quantidade de insaturações provenientes dos ácidos graxos oléico, linoléico e linolênico o que acarreta no aumento da velocidade de oxidação, visto que essa tendência aumenta à medida em que cresce o número de insaturações. Nesse sentido, o biodiesel de soja puro não atende a especificação de estabilidade à oxidação, especificada pela ANP, portanto, não pode ser comercializado puro.

A presença do metal (aço carbono P110) acarretou na diminuição, conforme descrito na literatura, do tempo de indução, de 3,65 horas para 0,84 horas. Esse resultado mostra que o metal atua como catalisador do processo de auto-oxidação. Quando aditivado na presença de metal, o tempo de indução aumentou revelando maior eficiência à estabilidade oxidativa.

Tabela V-6 – Tempo de Indução (TI) das amostras analisadas no Rancimat.

AMOSTRA	TI(h)
Biodiesel	3,65 ± 0,18
Biodiesel Aditivado	3,24 ± 0,16
Biodiesel + Metal	0,84 ± 0,04
Biodiesel Aditivado + Metal	1,23 ± 0,06

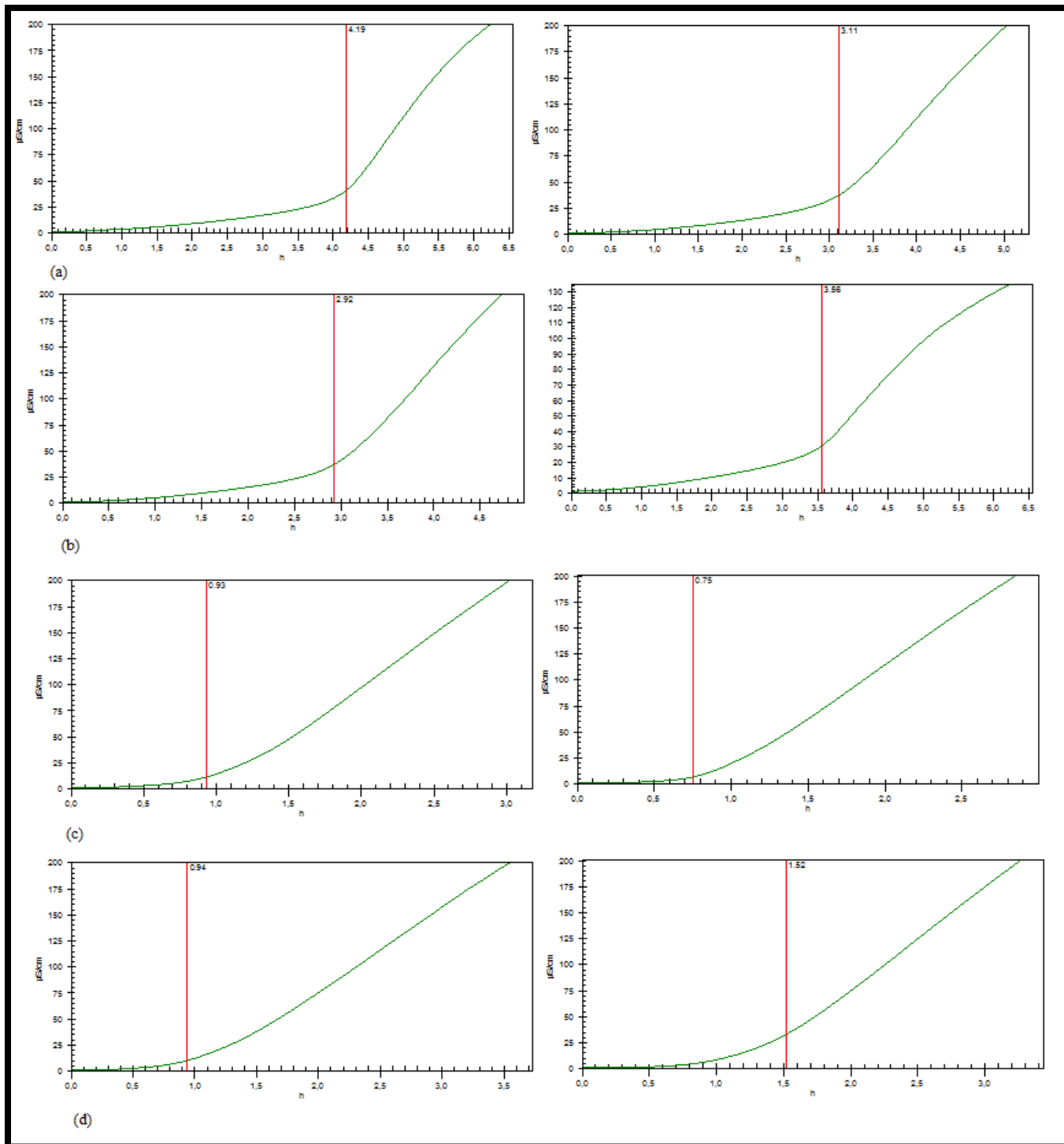


Figura V-15 – Resultados da estabilidade oxidativa do (a) biodiesel puro, (b) biodiesel aditivado, (c) biodiesel na presença de metal e (d) biodiesel aditivado na presença de metal.

V.4 ANÁLISE ESTATÍSTICA DO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

A partir dos dados de planejamento experimental e, utilizando como variável de resposta, a conversão da reação de transesterificação calculada com base nos resultados de densidade relativa, foram obtidos as superfícies de resposta (Figura V-16). A Figura V-16 apresenta superfícies de resposta em função das variáveis razão molar, tempo e temperatura. O tempo foi a variável que mais influenciou no aumento da conversão.

A condição ótima para a síntese seriam razão molar = 15,5:1; tempo = 3 horas e temperatura > 60°C.

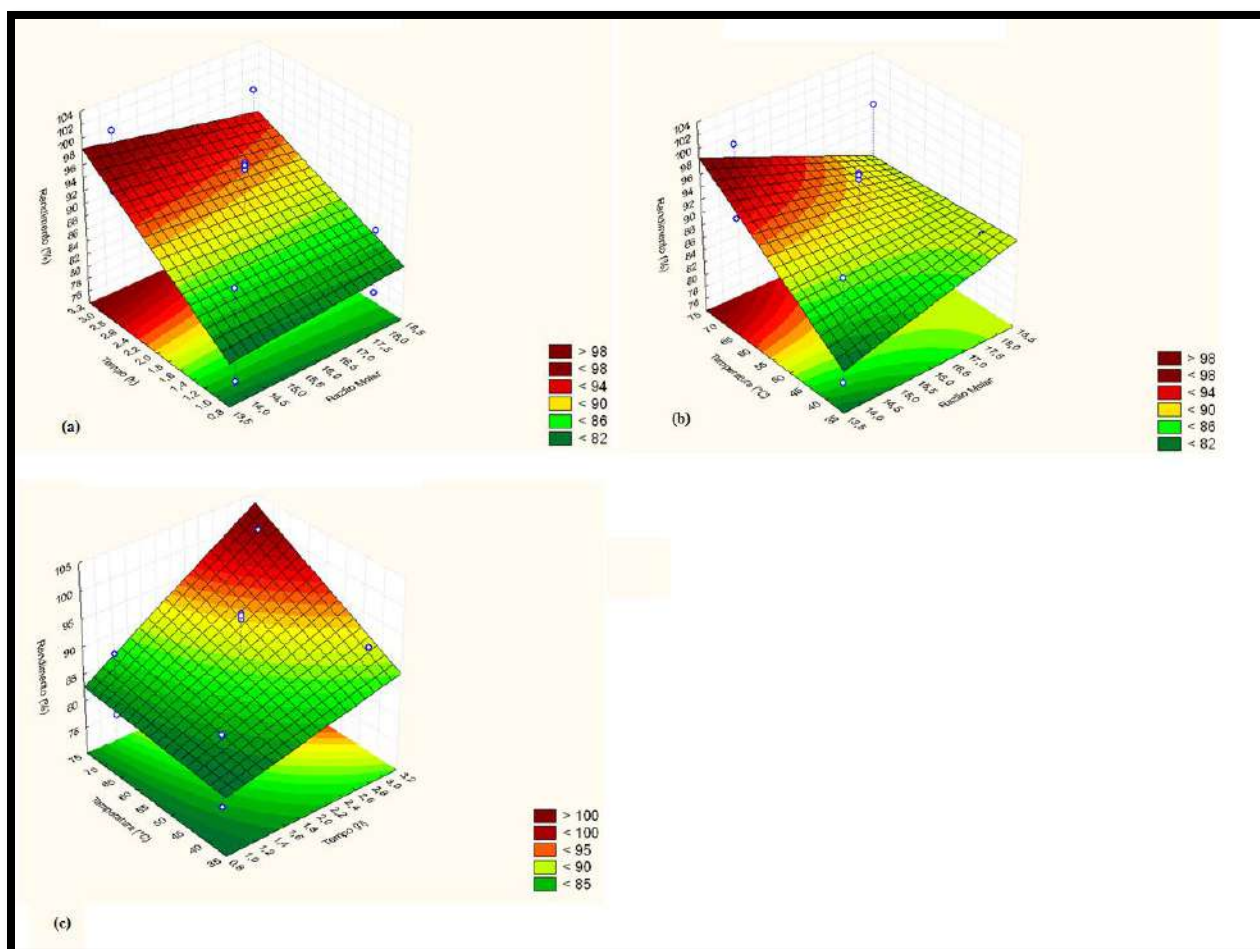


Figura V-16 – Superfícies de resposta do planejamento experimental (a) Tempo versus Razão molar, (b) Temperatura versus Razão molar e (c) Temperatura versus Tempo.

Na Figura V-17 é apresentado o gráfico de Pareto dos efeitos padronizados em $p=0,5$. Nele são apresentadas as variáveis que influenciam ou não na variável de resposta. Os efeitos localizados após a linha tracejada representam fatores significativos. Valores positivos influenciam positivamente e valores negativos, negativamente.

Como pode ser observado, o tempo é a variável que mais influencia na conversão da reação. Ao contrário do planejamento realizado por Bastos et. al., a variável de menor influência foi a razão molar e ela interfere negativamente na variável de resposta. Quando combinada com os outros fatores, tempo e temperatura, estes também geraram valores negativos.

O parâmetro de curvatura também teve grande influência na conversão. Isso indica que o planejamento realizado não é o ideal para a análise proposta pois termos quadráticos devem ser considerados e o planejamento realizado só considerou termos lineares. Estatisticamente, o planejamento realizado não é suficiente e a adoção de um novo planejamento faz-se necessária. O planejamento composto central é utilizado quando se deseja verificar a existência de termos quadráticos no modelo de regressão e pode ser usado neste caso (CALADO & MONTGOMERY, 2003).

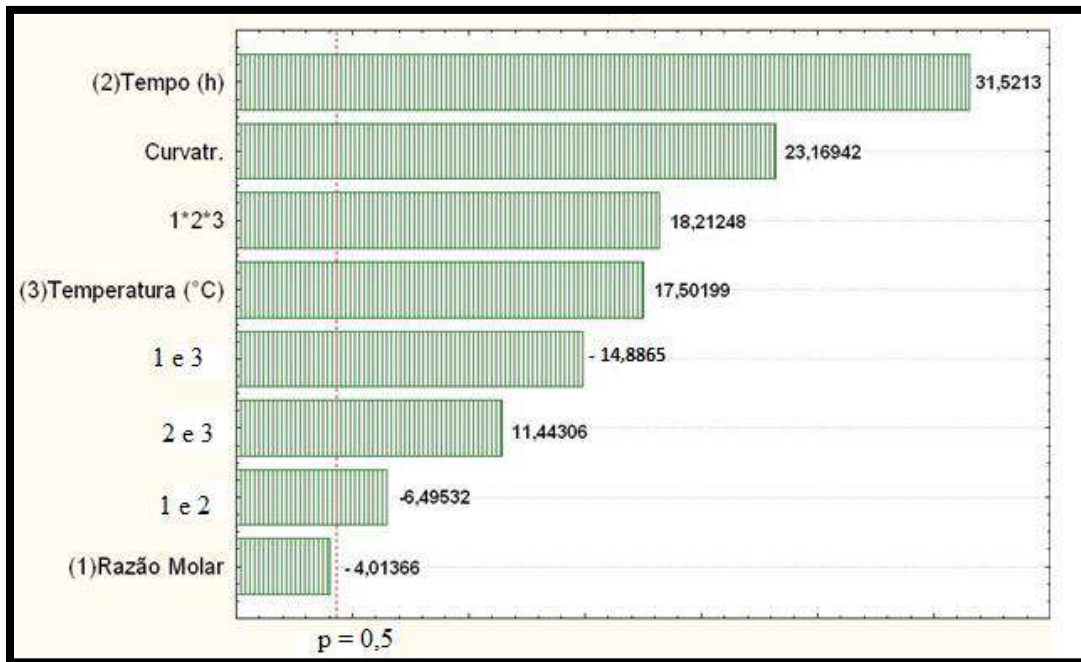


Figura V-17 – Gráfico de Pareto das variáveis de síntese

CAPÍTULO VI

CONCLUSÕES

A qualidade dos biocombustíveis é um fator primordial para a sua aceitação e comercialização. Nesse sentido, a caracterização do biodiesel etílico foi realizada a fim de identificar os principais contaminantes e avaliar a estabilidade oxidativa do mesmo.

A síntese do biodiesel foi realizada através da reação de transesterificação do óleo de soja e etanol, na presença de catalisador básico homogêneo. Não ocorreu solubilização total do KOH em etanol, na proporção de 1%, limitando a concentração do catalisador em 0,8%.

Foi realizado um planejamento experimental a fim de identificar a influência dos fatores na síntese de biodiesel etílico. Os fatores avaliados foram razão molar (14:1-18:1), tempo (1-3 horas) e temperatura (40-70°C). Os dados experimentais com tratamento estatístico indicaram a condição ótima como sendo razão molar = 15,5:1; tempo = 3 horas e temperatura > 60°C. Segundo a análise realizada no *software* Statistica, a variável que mais influenciou na variável de resposta foi o tempo. A razão molar teve a menor influência na conversão da síntese.

Gravimetria e espectroscopia de ^1H RMN foram as técnicas utilizadas no cálculo do percentual de conversão da reação. A técnica gravimétrica mostrou-se eficiente, apesar de considerar o produto final ausente de contaminações. As densidades das amostras do planejamento experimental variaram entre 0,778 e 0,908. As conversões ficaram na faixa de 75,2% (BEM-1) a 98,5% (BEM-8). Pela espectroscopia de ^1H RMN, as conversões foram calculadas por 3 equações distintas propostas por diferentes autores. A Equação IV.8 proposta por Reda e colaboradores (2008) foi a única que apresentou valores de conversão condizentes, variando entre 71,6% (BEM-9) a 99,9% (BEM-1).

A investigação de contaminantes se deu pelas técnicas de FTIR, NIR, ^1H RMN e CG. A avaliação da presença de álcool e/ou água ocorreu na região próximo à 3500 cm^{-1} no FTIR. Por espectroscopia de NIR, foi determinada a presença ou ausência de etanol entre 5000 a 4900 cm^{-1} . Embora não tenha sido possível quantificar o teor de contaminações, foi evidenciada a presença de água no biodiesel BEM-4, etanol nas amostras BEM-1 e BEM-5 e água e etanol em BEM-3.

Como o limite imposto pela ANP para teor de água e etanol está cada vez mais restritivo, é provável que as amostras citadas estejam fora das especificações.

O teor de glicerol livre, glicerol total, mono-, di- e triacilglicerol foi quantificado nas amostras BEM-2 e BEM-8 pela técnica de cromatografia gasosa. Apenas o triacilglicerol encontrava-se abaixo do limite imposto pela ANP. A amostra BEM-8 exibiu maior contaminação, quando comparado com a amostra BEM-2, corroborando com os resultados encontrados nas análises espectroscópicas que indicaram a presença de etanol, o qual é responsável pela estabilização dos glicerídeos no biodiesel.

Apesar do resultado encontrado no planejamento experimental, as condições de síntese do biodiesel BEM-2 foram consideradas ótimas (razão etanol/óleo 18:1, tempo de 1 hora e temperatura de 40°C), já que ele apresentou menores sinais de contaminação.

O tempo de indução do biodiesel etílico foi de 3,65 horas. O aditivo cardanol na concentração de 150 ppm não melhorou a estabilidade do biodiesel etílico na ausência de metal, porém promoveu um leve efeito estabilizante no biodiesel em presença de aço carbono P110.

O biodiesel sintetizado pela rota etílica possui uma série de vantagens econômicas e ambientais, todavia faz-se necessário um maior investimento em pesquisa e desenvolvimento. Como este combustível é sintetizado a partir de matérias-primas renováveis originadas de regiões distintas, sua composição não é totalmente idêntica, acarretando em resultados discrepantes encontrados na literatura técnica.

CAPÍTULO VII

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para a melhoria e continuação do trabalho, as recomendações encontram-se a seguir.

Testar outros parâmetros que podem influenciar na conversão da reação de síntese do biodiesel etílico, como o tipo e concentração de catalisadores básicos.

Otimizar a etapa de purificação de modo a diminuir a contaminação com álcool e outros contaminantes.

Realizar planejamento experimental do tipo planejamento composto central, pelo qual leva em consideração termos quadráticos no modelo de regressão.

Testar o aditivo cardanol em uma ampla faixa de concentrações, a fim de verificar a concentração ótima para resistência à oxidação.

CAPÍTULO VIII

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANP - AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS.

Disponível em: www.anp.org.br (Acesso em Fevereiro/2014).

ANP - AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS – BOLETIM MENSAL DO BIODIESEL. Disponível em:

<http://www.anp.gov.br/?pg=58491&m=&t1=&t2=&t3=&t4=&ar=&ps=&cachebust=1323956299465> (Acesso em Fevereiro/2014).

ANVISA – AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. Disponível em: www.anvisa.gov.br. (Acesso em Novembro/2013).

AMORATI, R.; ATTANASI, O.A.; FAVI, G.; MENICHETTI, S; PEDULLI, G.F.; VIGLIANISI, C., .Amphiphilic antioxidants from “cashew nut shell liquid” (CNSL) waste, **Org. Biomol. Chem**, 9, 1352-1355, 2011.

ATKINS, P.; DE PAULA, J., Físico-Química, v. 1, 8ª Ed., LTC, Rio de Janeiro, 2008.

BATTISTI, A. P.; ELIAS, D. T.; DIAS, R.; QUADRI, M. B. **DETERMINAÇÃO DA CONVERSÃO DO ÓLEO EM BIODIESEL POR RMN ¹H E HPLC NA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO**. VIII Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica. Uberlândia, Minas Gerais, Brasil. 27 a 30 de julho de 2009.

BASTOS, L.S.; SILVA, J.G.; ALVES, C. T.; MELO, S.A.B.V., **PRODUÇÃO DE BIODIESEL ETÍLICO A PARTIR DE ÓLEO RESIDUAL**. VIII Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica. Uberlândia, Minas Gerais, Brasil. 27 a 30 de julho de 2009.

BP – BRITISH PETROLEUM - Disponível em: <https://www.bp.com/statisticalreview> (Acesso em Janeiro/2014).

BRUNSCHWIG,C.; MOUSSAVOU, W.; BLIN, J., Use of bioethanol for biodiesel production, **Progress in Energy and Combustion Science**, 38, 283-301, 2011.

CAVALCANTE, R. M., **Predição da densidade de biodiesel proveniente de diferentes matérias-primas**, Dissertação de Mestrado, TPQB/UFRJ, Rio de Janeiro, 2010.

CALADO, V.; MONTGOMERY, D.C.; Planejamento de Experimentos usando o Statistica, e-papers, Rio de Janeiro, 2003.

COSTA NETO, P.R.; CARO, M.S.B.; MAZZUCO, L.M.; NASCIMENTO, M.G.; Quantification of Soybean Oil Ethanolysis with ^1H NMR. **JAACS**, Vol. 81, n° 12, 2004.

CUNHA, B. C. C., **Integração Energética de uma Unidade Produtora de Biodiesel via Metanólise Supercrítica Empregando Óleo de Fritura**, Projeto Final, EQ/UFRJ, Rio de Janeiro, 2013.

DAMASCENO, S.S., **Avaliação da Atividade Antioxidante dos Ácidos Caféico e Ferúlico no Controle da Estabilidade Oxidativa do Biodiesel de Soja**, Dissertação de Mestrado, PPGQ/UFP, João Pessoa, 2011.

DEGANI, A.N.G.; CASS, Q.B.; VIEIRA, P. C.; **Cromatografia: um breve ensaio**, QUÍMICA NOVA NA ESCOLA Cromatografia, N° 7, 1998.

DOMINGOS, A.K.; SAAD, E.B.; VECHIATTO, W.W.; WILHELM, H.M.; RAMOS, L.P.; The Influence of BHA, BHT and TBHQ on the Oxidation Stability of Soybean Oil Ethyl Esters (Biodiesel). **J. Braz. Chem. Soc.**, Vol. 18, N° 2, 416-423, 2007.

ENCINAR, J. M.; GONZÁLEZ, J.F.; RODRÍGUEZ-REINARES, A., Ethanolysis of used frying oil. Biodiesel preparation and characterization, **Fuel Processing Technology**, 88, 513-522, 2007.

EPE – EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA. Disponível em: <http://www.epe.gov.br/Paginas/default.aspx> (Acesso: em Fevereiro/2014).

FERTIBOM - Disponível em : www.fertibom.com.br (Acesso em Fevereiro/2014)

FOOD INGREDIENTS BRASIL, Dossiê Antioxidantes, n°6, 2009

GAMBARRA NETO, F.F, **Classificação de óleos vegetais utilizando voltametria de onda quadrada e métodos quimiométricos**. Dissertação de Mestrado, PPGQ/UFP, João Pessoa, 2008

GELBARD, G., BRÈS, O.;VARGAS, R.M.; VIELFAURE, F.; SCHUCHARDT, U.F.; ¹H Nuclear Magnetic Resonance Determination of the Yield of the Transesterification of Rapeseed Oil with Methanol. **JAACS**, Vol. 72, n^o. 10, 1995.

GONDIM, A. D.; **Avaliação da estabilidade térmica e oxidativa do biodiesel de algodão e do efeito da adição de antioxidantes (α – tocoferol e BHT)**, Dissertação de Mestrado, PPGQ/UFP, João Pessoa, 2009

GUZATTO, R.; DEFFERRARI, D.; REIZNAUTT, Q. B.; CADORE, I. R.; SAMIOS, D. Transesterification double step process modification for ethyl ester biodiesel production from vegetable and waste oils. **Fuel**, v. 92, p 197–203, 2012.

KNOTHE, G.; GERPEN, J. V.; KRAHL, J., Manual de Biodiesel. - *Tradução de Luiz Pereira Ramos*. São Paulo: Edgard Blücher, 2006.

JAIN, S.; SHARMA, M.P.; Stability of biodiesel and its blends: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 14, 667-678, 2010.

LEONARDO, S. R.; **Estudo da estabilidade de biodiesel com misturas de antioxidantes por um método de P-DSC de baixa pressão**, Dissertação de Mestrado, TPQB/UFRJ, Rio de Janeiro, 2012.

LI, Q., XU, J., DU, W., LI, Y., LIU, D, Ethanol as the acyl acceptor for biodiesel production, **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 25, 742-748, 2013.

LITWINIENKO, G.; KASPRZYSYCKA-GUTTMAN, T.; JAMANEK, D., DSC study of antioxidant properties of dihydroxyphenols, **Thermochimica Acta**, 331, 79 – 86, 1999

LÔBO, I.P.; FERREIRA, S. L., **BIODIESEL: PARÂMETROS DE QUALIDADE E MÉTODOS ANALÍTICOS**, Química Nova, Vol. 32, N^o. 6, 1596-1608, 2009

LOMONACO, D.; MAIA F. J. N. M.; CLEMENTE, C. S. MOTA, J. P. F.; COSTA JUNIOR, A. E.; MAZZETO, S. E., Thermal studies of new biodiesel antioxidants synthesized from a natural occurring phenolic lipid, **Fuel**, 97, 552-559, 2012.

MACEDO, I. C.; NOGUEIRA, L. A. H., **Avaliação do Biodiesel no Brasil_revisado**.CGEE – Centro de Gestão e Estudos Estratégicos, 2004.

MAHAMUNI, N. N.; ADEWUYI, Y. G. Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) Method To Monitor Soy Biodiesel and Soybean Oil in Transesterification Reactions, Petrodiesel-Biodiesel Blends, and Blend Adulteration with Soy Oil. **Energy & Fuels**, v. 23, p 3773–3782, 2009

MAZZETTO, S. E.; LOMONACO, D., **Óleo da castanha de caju: oportunidades e desafios no contexto do desenvolvimento e sustentabilidade industrial**, Química Nova, Vol. 32, N°. 3, 732-741, 2009.

MAZZETTO, S. E.; OLIVEIRA, L.D.M.; LOMONACO, D.; VELOSO, P.A.; ANTIWEAR AND ANTIOXIDANT STUDIES OF CARDANOL PHOSPHATEESTER ADDITIVES. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, Vol. 29, N°. 03, 519 - 524, 2012.

MELE, G.; VASAPOLLO, G, Fine Chemicals and New Hybrid Materials From Cardanol, **Mini-Reviews in Organic Chemistry**, 5, 243-253, 2008.

MENDES, A.P.A.; COSTA, R. C, **Mercado brasileiro de biodiesel e perspectivas futuras**, BNDES Setorial 31, p. 253-280, 2009.

MIRGHANI, M.E.S.; KABBASHI, N.A.; ALAM, M.Z.; QUDSIEH, I.Y.; ALKATIB M. F. R.; Rapid Method for the Determination of Moisture Content in Biodiesel Using FTIR Spectroscopy, **J Am Oil Chem Soc** , 88:1897–1904, 2011

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

MOREIRA, L. F. B., GONZÁLEZ, G., LUCAS, E. F., **Estudo da Interatividade entre Macromoléculas Asfálticas e Compostos Estabilizantes:LCC e Cardanol**, Polímeros: Ciência e Tecnologia, 1998.

NASCIMENTO, R. C.; **Preparação, Caracterização e Avaliação da Corrosividade do Biodiesel frente aos Aços Austenítico, Ferrítico e Martensítico**, TPQB/UFRJ, Rio de Janeiro, 2012.

OLIVEIRA, J. S., **Avaliação da Qualidade de Biodiesel por espectroscopias FTIR e FTNIR associadas à Quimiometria**. Dissertação de Mestrado, IQ/UNB, Brasília, 2007.

PADULA, A. D., SANTOS, M. S., FERREIRA, L., BORENSTEIN, D., The emergence of the biodiesel industry in Brazil: Current figures and future prospects, **Energy Policy**, 44, 395–405, 2012.

PANDEY, R. K., REHMAN, A., SARVIYA, R. M, Impact of alternative fuel properties on fuel spray behavior and atomization, **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 16, 1762– 1778, 2012.

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

PULLEN, J.; SAEED, K., An overview of biodiesel oxidation stability, **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 16, 5924–5950, 2012.

QUINTELLA, C. M., TEIXEIRA, L.S.G.; KORN, M..G.A.; COSTA NETO, P.R.; TORRES, E. A. *et al*, **Cadeia do biodiesel da bancada à indústria: uma visão geral com prospecção de tarefas e oportunidades para P&D&I**, Química Nova, Vol. 32, N^o. 3, 793-808, 2009

RAMALHO, V. C, JORGE, N., **Antioxidantes utilizados em óleos, gorduras e alimentos gordurosos**, Química Nova, Vol. 29, N^o. 4, 755-760, 2006.

REDA, S. Y., CARNEIRO, P. I. B., **Óleos e gorduras, aplicações e implicações**, Revista Analytica, 27, 60-67, 2007.

REDA, S. Y.; COSTA, B.; SOSSELA, R. **Determinação da glicerina livre em amostras de biodiesel etílico por RMN de hidrogênio**. Revista Analytica, n^o 34, abril/maio de 2008.

RINALDI, R.; GARCIA, C.; MARCINIUK, L.L.; ROSSI, A.V.; SCHUCHARDT, U., **Síntese de biodiesel: uma proposta contextualizada de experimento para laboratório de química geral**, Química Nova, Vol. 30, N^o. 5, 1374-1380, 2007.

RIOS, M. A. S.; MAZZETTO, S. E., Thermal behavior of phosphorus derivatives of hydrogenated cardanol, **Fuel Processing Technology**, 96, 1–8, 2012.

RODRIGUES FILHO, M. G., **Cardanol e Eugenol Modificados – Uso Como Antioxidante no Controle do Processo Oxidativo do Biodiesel de Algodão**, Dissertação de Mestrado, PPGQ/UFP, João Pessoa, 2010.

SALVI, B.L.; PANWAR, N.L., Biodiesel resources and production Technologies – A review, **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 16, 3680– 3689,2012.

SILVA FILHO, J. B., **Produção de biodiesel etílico de óleos e gorduras residuais (ogr) em reator químico de baixo custo**, Dissertação de Mestrado, PPGEM/UFPR, Manaus, 2010.

SINDICAJU – SINDICATO DAS INDÚSTRIAS DE BENEFICIAMENTO DA CASTANHA DE CAJU E AMÊNDOAS VEGETAIS DO ESTADO DO CEARÁ. Disponível em: <http://sindicaju.org.br/> (Acesso em Fevereiro/2014).

SONGSTAD, D.D.; LAKSHMANAN, P.; CHEN, J.; GIBBONS, W.; HUGHES, S.; NELSON, R., Historical perspective of biofuels: learning from the past to rediscover the future, **In Vitro Cell.Dev.Biol.—Plant**, 45, 189–192, 2009.

SOUZA, A. V .A.; SILVA, J. F. C., Biodiesel Synthesis Evaluated by Using Real-Time ATR-FTIR, **Org. Process Res. Dev.**, 17, 127–132, 2013

VALE, M. A. S.; **Estudo da estabilidade oxidativa do biodiesel de soja sob condições de armazenamento**, PPGQ/UFP, João Pessoa, 2011.

VALLE, M. L. M – Produtos do setor de combustíveis e lubrificantes, Ed. Publit, Rio de Janeiro, 2007.

YANG, Z.; HOLLEBONE, B.P.; WANG, Z.; YANG, C.; LANDRIAULT, M.; Factors affecting oxidation stability of commercially available biodiesel products, **Fuel Processing Technology**, 106, 366–375, 2013.