



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
ESCOLA DE QUÍMICA E ALIMENTOS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA TECNOLÓGICA E
AMBIENTAL**

**ESTUDO DA SÍNTESE DO BIODIESEL ETÍLICO UTILIZANDO MISTURAS DE
ÓLEOS MAMONA/SOJA EM DIFERENTES COMPOSIÇÕES**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Adriane da Conceição Oliveira

Rio Grande, RS, Brasil

2009

ESTUDO DA SÍNTESE DO BODIESEL ETÍLICO UTILIZANDO MISTURAS DE
ÓLEOS MAMONA/SOJA EM DIFERENTES COMPOSIÇÕES

por

Adriane da Conceição Oliveira

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química Tecnológica e Ambiental, Linha de Pesquisa Química Orgânica Tecnológica, da Universidade Federal do Rio Grande (FURG, RS), como requisito parcial à obtenção do grau de
MESTRE EM QUÍMICA

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Rosilene Maria Clementin

Rio Grande, RS, Brasil

2009

**Universidade Federal do Rio Grande – FURG
Escola de Química e Alimentos
Programa de Pós-Graduação em Química Tecnológica e Ambiental**

A Comissão Examinadora abaixo assinada, aprova a Dissertação de Mestrado

**ESTUDO DA SÍNTESE DO BIODIESEL ETÍLICO UTILIZANDO MISTURAS DE
ÓLEOS MAMONA/SOJA EM DIFERENTES COMPOSIÇÕES**

elaborada por

Adriane da Conceição Oliveira

como requisito parcial para a obtenção do grau de **Mestre em Química**

Comissão Examinadora

Prof^a.Dr^a. Rosilene Maria Clementin
(Orientadora – Presidente)

Prof^a.Dr^a. Raquel Guimarães Jacob (UFPEL)

Prof.Dr. Joaquín Ariel Morón-Villarreyes (FURG)

Prof.Dr. Paulo Henrique Beck (FURG)

Rio Grande, 27 de julho de 2009

Agradecimentos

- Meu maior agradecimento, a honra e louvor são para Deus por mais essa etapa vencida, pois “os planos de Deus, não podem ser frustrados”. Por toda porção de ânimo e força que dele recebia quando achava que tudo estava perdido.
- A minha orientadora **Dr^a. Rosilene Maria Clementin**, por ter sido a pessoa que Deus escolheu para extrair o melhor do meu lado profissional, não apenas na docência da química orgânica, mas também por meio da sua postura profissional, determinação e sabedoria.
- Agradeço também a minha mãe **Ignez Maria da Conceição Oliveira** por toda a paciência e tolerância pelas minhas constantes ausências.
- As colegas **Adriana, Paula, Dr^a Márcia, Michele e Dr^a Jaqueline** que sem reservas não mediram esforços para me auxiliar no que fora necessário, a minha querida IC, **Luíza Burns Barreto**.
- As também colegas **Helen Hackbart, Dolores Völz e Juliana Hernandes**, que se tornaram grandes amigas, incentivadoras, apoiadoras e parceiras de Creperie. Benditos “Happy Hour”.
- Aos funcionários da biblioteca da Embrapa Clima Temperado, **Regina do Santos** e **Vilson Garcia** que de muita boa vontade me auxiliaram para a realização deste trabalho. Assim como, os funcionários do setor de Comunicação -Sistema de Informação da Embrapa, especialmente a **Dina Lessa Bandeira** pelo espaço cedido durante o processo de revisão bibliográfica.
- Agradeço também ao **Prof. Dr. Ednei**, que como coordenador do curso se mostrou sempre presente e pronto a nos auxiliar sob qualquer circunstância. E pela alegria estampada em seu rosto toda vez que conseguíamos galgar mais um degrau do nosso crescimento profissional.

- E finalmente agradeço a todos aqueles que, durante o tempo em que estive fazendo o mestrado passaram pela minha vida, trazendo sempre algum ensinamento para mim.

OLIVEIRA, Adriane da Conceição, **Estudo da Síntese do Biodiesel Etílico Utilizando Misturas de Óleos Mamona/soja em Diferentes Proporções** Programa de Pós-graduação em Química Tecnológica e Ambiental, Universidade Federal Rio Grande, Rio Grande, Julho de 2009.

RESUMO

No presente trabalho foi utilizado o processo de produção de biodiesel a partir da transesterificação de blendas de óleo de mamona e soja com etanol empregando-se como catalisador NaOH e posterior adição de H₂SO₄ para a neutralização do catalisador, visando a quebra de sabões e a melhor separação do biodiesel de seus co-produtos. Foi investigada a reação de transesterificação em blendas de óleo de mamona:soja nas proporções de 10:90, 20:80, 30:70, 40:60, 50:50, 60:40, 70:30, 80:20 e 90:10, sendo que as proporções que apresentaram melhores rendimentos foram 30:70, 60:40 e 80:20.

O biodiesel obtido das blendas como melhor rendimento foram submetidos a medições viscosimétricas, sendo a proporção 30:70 a que apresentou a viscosidade mais próxima à especificada pela ANP (6,12 mm²/s).

O biodiesel etílico produzido com a blenda 30:70 obtido na transesterificação foi submetido a esterificação para diminuir o índice de acidez, utilizando H₂SO₄ como catalisador em concentrações de 5% e 10% em relação a massa de ácidos graxos livres, com álcool etílico numa razão molar de 60:1 e 80:1 álcool:ácido graxo.

Para a reação de transesterificação, também foi estudada, a influência da concentração do catalisador no rendimento de biodiesel etílico e na formação de sabão. A quantidade de sabão formado no processo variou de 5,70% a 9,54% para 1% a 2% de catalisador, respectivamente.

PALAVRAS-CHAVE: biodiesel etílico, misturas mamona/soja, viscosidade.

OLIVEIRA, Adriane da Conceição, **Estudo da Síntese do Biodiesel Etílico Utilizando Misturas de Óleos Mamona/soja em Diferentes Proporções**

Programa de Pós-graduação em Química Tecnológica e Ambiental, Universidade Federal Rio Grande, Rio Grande, Julho de 2009.

ABSTRACT

In the present work the process of biodiesel production was used starting from the transesterification of blends of castor oil and soybean oil with ethanol being used as catalyst NaOH and subsequent addition of sulphuric acid (H_2SO_4) for the neutralization of the catalyst, seeking the best separation of the biodiesel of their co-products. The transesterification reaction was investigated for blends of castor:soy oil in the proportions of 10:90, 20:80, 30:70, 40:60, 50:50, 60:40, 70:30, 80:20 and 90:10. And in agreement with the researches the proportions that presented better yields were 30:70, 60:40 and 80:20.

For these blends of oils castor:soy the viscosity of the ethyl biodiesel was determined, and the proportion that presented a close viscosity value the specifications of National agency of Petroleum (3,0 a 6,0 mm^2/s) was the blend 30:70 with a value of 6,12 mm^2/s .

The esterification reaction, it was also studied, as a powder-treatment, in order to reduce the acidity value, of the ethyl biodiesel produced with the blend of oils 30:70 (mamona:soja). It was used as catalyst sulphuric acid (H_2SO_4) at concentrations of 5% and 10% in weight regarding the tenor of free fatty acids (FFA) in the biodiesel and ethyl alcohol in a mole ratio of 60:1 and 80:1 alcohol:fatty acids.

It was also studied, for the transesterification reaction and the influence of the concentration of the catalyst in the yield of ethyl biodiesel and in the soap formation. The amount of soap formed in the process varied from 5,70 wt % to 9,54 wt% to 1 wt% to 2 wt% of catalyst, respectively.

Keywords: ethyl biodiesel, blend castor/soy, viscosity.

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Microrregião Geográfica.....	25
Figura 2: Esquema Ilustrativo do Aspecto Geral da Planta de Mamona.....	27
Figura 3: Esquema Ilustrativo do Aspecto Geral da Soja.....	30
Figura 4: Processo de Decantação da Mistura Reacional, evidenciando o Aspecto Trifásico da Mistura Biodiesel mamona:soja, 50:50 e co-produtos.....	45
Figura 5: (A) Placa Cromatográfica da Reação de Transesterificação, tempo de 1 h de reação. (B) Placa Cromatográfica da Reação de Transesterificação, tempo de 1 h e 30 min. Eluente: hexano-acetato de etila 80:20, revelada em cuba de iodo, conforme Método A	47
Figura 6: Fluxograma das Metodologias de Tratamento adotadas para a Reação 50:50.....	48
Figura 7: Fluxograma das Metodologias de Tratamento adotadas para a Reação 30:70.....	52
Figura 8: Espectro de Infravermelho para o biodiesel etílico de mamona:soja (30:70).....	58
Figura 9: Espectro de RMN- ¹ H do biodiesel etílico de mistura de óleo de mamona:soja (30:70).....	60
Figura 10: Espectro de RMN- ¹³ C APT do biodiesel etílico de mistura de óleo de mamona:soja (30:70)	62
Figura 11: Cromatografia gasosa do biodiesel etílico de mistura de óleo de mamona:soja (30:70).....	63

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Variação do teor de cadeia alquílica graxa no óleo de mamona (Fonte: Moshkin, 1986)	28
Tabela 2: Variação do teor de cadeia alquílica graxa no óleo de soja (Fonte: Goodrum e Geller, 2005)	31
Tabela 3: Rendimento da reação transesterificação de óleo mamona:soja na proporção 50:50.....	45
Tabela 4: Resultados obtidos na reação de transesterificação de misturas de óleo de soja e óleo de mamona (50:50), em função dos tratamentos A, B e C, durante 1 h e 30 min. de reação, a temperatura de 60 °C, na relação álcool:óleo 6:1, com 1% de catalisador em relação a massa de óleo.....	48
Tabela 5: Dados de rendimentos observados para a variação da proporção entre os óleos de mamona e soja, onde os mesmos apresentam viscosidade cinemática de 145,93 mm ² /s e 28,49 mm ² /s respectivamente. Durante 1 h e 30 min. de reação, a temperatura de 60 °C, na relação álcool:óleo 6:1, com 1% de catalisador em relação a massa de óleo, utilizando a Método A de tratamento.....	49
Tabela 6: Determinação da viscosidade para o biodiesel etílico formado por diferentes proporções de óleo de mamona:soja e o biodiesel de suas misturas, a temperatura de 40 °C.....	51
Tabela 7: Resultados obtidos na reação de transesterificação de misturas de óleo de soja e óleo de mamona em função dos tratamentos D, E e F. Durante 1 h e 30 min de reação, a temperatura de 60 °C, na relação álcool:óleo 6:1, com 1% de catalisador em relação a massa de óleo.....	52
Tabela 8: Dados de rendimento obtidos na reação de produção de biodiesel etílico, considerando a variação da concentração do catalisador e a razão:molar álcool:óleo a temperatura de 60°C e um tempo de reação de 1,5 h	53
Tabela 9: Influência da razão molar álcool:AG e da concentração de catalisador na redução do índice de acidez. Durante 1 h de reação, a temperatura de 60 °C.....	55
Tabela 10 : Avaliação da redução do Índice de Acidez, (mg KOH g ⁻¹), na esterificação em função do tempo de reação.....	56
Tabela 11 : Avaliação da redução do Índice de Acidez, (mg KOHg ⁻¹) por meio da reação de transesterificação catalisada por H ₂ SO ₄	56

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANP - Agência Nacional do Petróleo

PNPB - Programa Nacional De Produção e Uso do Biodiesel

BNDES - Banco Nacional de Desenvolvimento

CNPE - Conselho Nacional de Política Energética

OS - Óleo de Soja

OM - Óleo de Mamona

B_{M/S} - Biodiesel Mamona:Soja

BM - Biodiesel de Mamona

BS - Biodiesel de Soja

AG - Ácido Graxo

MG - monoglicerídeo

DG - diglicerídeo

TG- triglicerídeo

RCOOR” - Biodiesel

R’OH -Glicerol

NaOBu - Butóxido de Sódio

NaOMe -Metóxido de Sódio

IA - índice de acidez

CG – Cromatografia Gasoso

RMN- ¹H – Ressonância Magnética Nuclear de ¹H

RMN - ¹³C – Ressonância Magnética Nuclear de ¹³C

CCD - Cromatografia em Camada Delgada

IV - Infravermelho

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1: Estrutura da Ricinoleína.....	17
Esquema 2: Triglicerídeo da Ricinoleína, principal constituinte do Óleo de Mamona.....	28
Esquema 3: Triglicerídeo do Óleo de Soja, mostrando os principais constituintes: oleato (18:1), linoleato (18:2) e palmitato (16:0).....	31
Esquema 4: Equação Geral para a Reação de Transesterificação.....	34
Esquema 5: Reações envolvidas na Reação de Transesterificação de Triglicerídeos	35
Esquema 6: Reação de Transesterificação do Triglicerídeo catalisada por base...	36
Esquema 7: Reação de saponificação.....	37
Esquema 8: Reação de hidrólise de um éster metílico.....	38
Esquema 9: Reação de Transesterificação catalisada por ácido.....	39
Esquema 10: Reação de Esterificação.....	40

LISTA DE APÊNDICES

APÊNDICE 1: Ampliação da região dos hidrogênios vinílico e do grupo CH ₂ da etila biodiesel 30:70.....	76
APÊNDICE 2: Sistema de determinação da viscosidade..	77

LISTA DE ANEXOS

ANEXO 1: Cálculos utilizados na dissertação.....78

ANEXO 2: Valores de referência para caracterização do biodiesel segundo RESOLUÇÃO ANP Nº7, DE 19.3.2008 - DOU 20.3.2008.....86

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	16
2 OBJETIVOS.....	19
2.1 Objetivo Geral.....	19
2.2 Objetivo Específicos.....	19
3 REVISÃO BIBLIOGRAFICA.....	20
3.1 Introdução de Biocombustível no Brasil.....	20
3.2 Matéria Prima.....	23
3.2.1 A Mamona.....	26
3.2.2 A Soja	29
3.3 Produção do Biodiesel – A reação de Transesterificação.....	32
3.4 Fatores que afetam a reação de Transesterificação.....	35
3.4.1 Efeitos do Catalisador.....	35
3.4.1.1 A Catálise básica.....	36
3.4.1.2 A Catálise ácida.....	39
3.4.2 Efeito da Razão Molar Álcool:Óleo.....	41
3.4.3 Efeito do Tempo de Reação.....	42
3.4.4 Efeito da Temperatura na Reação.....	43
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	44
4.1 Transesterificação utilizando Misturas de Óleos.....	44
4.2 Estudo na Variação da Proporção entre os Óleos de Mamona:Soja na Reação de Transesterificação.....	49
4.3 Determinação da Viscosidade.....	50
4.4 Otimização do Processo de Produção do Biodiesel.....	51
4.4.1 Tratamento da Reação.....	51

4.4.2 Efeito da Variação do Catalisador e relação álcool:óleo.....	53
4.4.3 Esterificação de Ácidos Graxos Livres no Biodiesel.....	54
4.5 Caracterização do Biodiesel.....	57
5 CONCLUSÕES.....	64
6 MATERIAIS E MÉTODOS.....	65
6.1 Solventes, Reagentes e Materiais.....	65
6.2 Instrumental.....	65
6.3 Procedimentos.....	65
6.3.1 Produção do Biodiesel mamona:soja.....	66
6.3.1.1 Determinação do Tempo de reação.....	66
6.3.1.2 Variação da Proporção entre os Óleos de mamona:soja.....	66
6.4 Tratamento da reação.....	67
6.4.1 Tratamento da reação exploratória 50:50	67
6.4.2 Tratamento da reação 30:70.....	68
6.5 Caracterização do Biodiesel Etílico mamona:soja	68
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	71

1 INTRODUÇÃO

A demanda mundial por combustíveis alternativos tem se expandido rapidamente, devido à necessidade de diminuir a dependência de combustíveis não-renováveis derivados do petróleo, visto que, o uso do petróleo como fonte energética tem representado uma das maiores causas da poluição atmosférica¹.

Assim, o governo brasileiro tem investido em programas como o Programa Nacional do Álcool (Pró-Álcool), criado em 14 de novembro de 1975 pelo decreto nº 76.593, onde se regularizou o uso do etanol anidro, oriundo da cana-de-açúcar, como combustível voltado ao atendimento das necessidades do mercado interno no abastecimento de veículos automotivos².

Atualmente, a Comissão de Energia Nacional propõem o processo de transesterificação, também conhecido como alcoolise de vários óleos vegetais, resultantes de atividades agrícolas, como uma alternativa tecnológica na produção de bicompostíveis³.

O Programa Brasileiro de Biocombustíveis foi lançado, em 2002, com o objetivo de viabilizar a utilização do biodiesel, como combustível, para resolver questões como abastecimento de energia, inclusão social através da geração de emprego e renda, redução na emissão de poluentes e da dependência de importações de petróleo, abrangendo, portanto, aspectos sociais, ambientais econômicos.⁴

Este foi introduzido na matriz energética brasileira, de acordo com a Lei 11.097, de 13 de Janeiro de 2005, sendo fixado em 3%, em volume, o percentual mínimo obrigatório de adição de biodiesel ao óleo diesel comercializado ao consumidor final, em qualquer parte do território nacional. O prazo para aplicação é de oito anos, após a publicação desta Lei.⁵

Nesse aspecto, das inúmeras espécies de oleaginosas disponíveis para produção de biodiesel, a mamona mostra-se como a mais promissora devido as políticas de incentivo, por parte do governo federal, seu bom percentual de óleo no grão (45-49%), além de um certo grau de toxicidade, tornando a mesma imprópria para o consumo humano.⁶

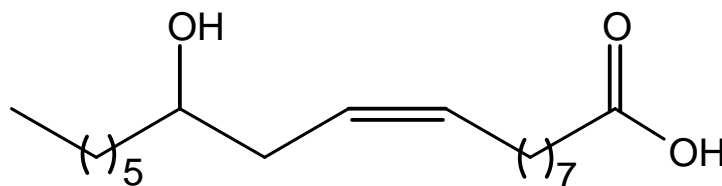
No entanto, apesar de toda a política voltada à implementação do biodiesel a base do óleo de mamona, estudos recentes demonstraram que, tecnicamente,

existe uma grande dificuldade, deste biodiesel atingir as especificações exigidas pela ANP, apenas com o óleo de suas sementes.⁷

Esta dificuldade técnica corresponde à viscosidade cinemática final do biodiesel obtido do óleo de mamona, a qual se encontra em valores acima do permitido pela ANP.

A viscosidade cinemática expressa a resistência oferecida por um fluido, ao escoamento sob gravidade. Valor elevado de viscosidade pode gerar entupimento nos bicos injetores dos motores.⁸

A alta viscosidade do óleo de mamona é atribuída ao alto teor de ricinoleína (**Esquema 1**), cuja concentração na estrutura do triglicerídeo, pode variar de 84 a 91%. A ricinoleína apresenta um grupo hidroxila no C-12, o qual proporciona uma viscosidade sete vezes ou mais elevadas que qualquer outro óleo vegetal.⁹ Esta alta viscosidade é devida a ligação de hidrogênio entre as moléculas do éster devido a presença da hidroxila.¹⁰



Esquema 1: Estrutura da Ricinoleína

Para atender à nova especificação da ANP¹¹, será necessário que o óleo de mamona seja misturado a outro tipo de óleo vegetal, numa proporção entre 20% e 30% para que se obtenha um biodiesel de excelente qualidade. Levando em conta, que o biodiesel de óleo de mamona apresenta elevada estabilidade oxidativa, baixo índice de iodo, alta lubrificidade, baixo ponto de congelamento de filtro a frio, além de elevado número de cetanos.¹²

A proposta deste projeto fundamenta-se na mistura do óleo de mamona ao óleo de soja para a produção do biodiesel etílico. A escolha da soja foi devido a sua grande produção nacional de grãos, ampla literatura vigente e sua utilização como principal fonte de matéria-prima de biocombustível.¹⁰ As misturas visam reduzir a

viscosidade final do biodiesel e atender a especificação da ANP (3,0 a 6,0 mm²/s).¹¹
O uso de misturas de óleos no processo produtivo também procurar reduzir a dependência de uma única oleaginosa no processo, visto que, ainda são poucos os estudos relativos ao uso do óleo de mamona em misturas.^{12,13}

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

O objetivo deste projeto é aplicar o processo desenvolvido em nosso grupo para a produção de biodiesel etílico de mamona, na produção biodiesel etílico utilizando misturas de óleo de mamona e soja, via catálise alcalina, a fim de reduzir a viscosidade cinemática, sem perda da qualidade do biocombustível.

2.2 Objetivos Específicos

- Investigar a reação de transesterificação com misturas mamona:soja em diferentes proporções de óleo de mamona e óleo de soja;
- Otimizar o processo de produção do biodiesel;
- Purificar as amostras de biodiesel e determinar os percentuais de conversão;
- Analisar qualitativamente os ésteres etílicos produzidos através de cromatografia gasosa, espectroscopia de infravermelho, ressonância magnética de ^1H e ^{13}C .
- Determinar as características físico-químicas como viscosidade cinemática, teor de glicerina total e Índice de acidez do biodiesel obtido a partir das diferentes proporções de mamona/soja adequando, este produto às normas técnicas da ANP.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Introdução de Biocombustíveis no Brasil.

No Brasil, os programas de desenvolvimento de biotecnologia, deram início com o Pro-Álcool, que implementou e regularizou o uso do etanol hidratado como combustível. Desde 1980 nenhuma gasolina pura é utilizada, no território nacional, apenas em mistura gasolina/etanol levando em conta o percentual máximo de etanol de 25 %, estipulado por lei na mistura.¹⁴

Na época, isso significou uma reação do país à sua extrema dependência energética, pois cerca de 40%, de energia total do Brasil era importada, bem como 85% do petróleo. Este programa surgiu a partir da necessidade de reduzir a dependência de combustíveis derivados do petróleo, pois com a crise energética de 1973, o barril de petróleo subiu de U\$ 2,90 para U\$ 11,65, e posteriormente chegou ao preço médio de U\$ 80 em 1979.¹⁵

No entanto, apesar de toda estrutura política e econômica voltadas a sustentabilidade do programa, observou-se que o álcool não ajudaria a reduzir as importações de petróleo, principal objetivo do programa, pois o mesmo era um combustível para carro de passeio, enquanto que o diesel era um combustível que atendia o coletivo, pois era destinado a grandes motores, caminhões, trens, tratores e motores de geração de energia elétrica.¹⁶

Neste contexto, a partir dos estudos realizados com o álcool combustível, novos espaços foram abertos para pesquisas utilizando o óleo vegetal como matéria prima, tendo por base a metodologia de implementação do etanol. Sendo que, após vários testes sistemáticos em veículos de manutenção da Companhia de Eletrecidade do Ceará (Coelce), verificou-se que, os ésteres eram a melhor opção para a produção de combustível em motores do ciclo diesel. Então em 30 de outubro de 1980 em Fortaleza foi lançado o projeto chamado de Pró-diesel, por causa do Pró-álcool, onde compareceram várias autoridades de diferentes setores da política e economia. Posteriormente, este projeto de utilizar ésteres graxos como combustível, foi patenteado por Expedito de Sá Parente.¹⁷

Apesar de se constatar a viabilidade técnica da utilização do combustível, aproveitando a logística de distribuição existente, este projeto foi abandonado,

devido ao alto custo em comparação ao diesel, tornando-se inviável a implementação da produção do biodiesel em escala comercial, além da falta de interesse por parte do governo devido ao grande investimento tecnológico e econômico empregado no Pró-Álcool.¹⁸

Isto acarretou num grande atraso no desenvolvimento bioenergético nacional, pois, em outros países da América do Norte e Europa, nos quais as pesquisas visando à utilização de óleos vegetais como combustível deram continuidade, propiciaram aos mesmos um grande avanço tecnológico na produção do biodiesel. Assim na década de 90 os estudos utilizando ésteres graxos alquílicos como combustível foram retomados, com o apoio do governo Federal, através do Ministério da Ciência e Tecnologia a fim de minimizar a importação desonerando a balança comercial.¹⁹

Neste contexto, o biodiesel surge como uma alternativa na diminuição da dependência dos derivados de petróleo, além de abrir portas para um novo mercado para as oleaginosas.²⁰

O biodiesel deve atender às especificações técnicas como sendo um produto único, sem necessidade da definição da origem do óleo vegetal ou qual o tipo de álcool a ser usado na produção, mas sim um conjunto de propriedades físico-químicas do produto final a fim de garantir a sua adequação ao uso em motores do ciclo diesel.¹⁷ Este é quimicamente classificado como uma mistura de monoésteres alquílicos lineares de ácidos graxos, provenientes de óleos vegetais, gordura animal ou óleos residuais, através de uma reação denominada de transesterificação, onde o metanol (ou etanol) é o coadjuvante do processo.²¹

Segundo a Agência Nacional do Petróleo (ANP), por meio do Regulamento Técnico nº 04/2004 publicado na Medida Provisória nº. 214, de 13 de setembro de 2004, define-se biodiesel como sendo um *combustível composto de alquil ésteres de ácidos graxos oriundos de óleos vegetais ou gorduras animais, designado por B100*.²²

Esta mistura de ésteres pode ser utilizada pura ou em misturas com diesel fóssil nas concentrações 2% a 20%, devido às semelhanças estruturais entre a cadeia graxa e os hidrocarbonetos. Essas concentrações, que para fim de padronização são adotadas mundialmente por BX, correspondem à mistura biodiesel/diesel onde X é a percentagem em volume de biodiesel. No entanto a

utilização do biodiesel puro não é aconselhável nos motores do ciclo diesel atual, já que esses, não estão mecanicamente adaptados para tal combustível. Destas misturas, as mais usuais são aquelas que contêm no máximo 20% de biodiesel em proporção volumétrica, as quais não requerem adaptações nos motores para seu funcionamento.²³

Na matriz energética brasileira, o biodiesel foi introduzido de acordo com a Lei 11.097, publicada no Diário Oficial da União, em 13 de janeiro de 2005. O prazo para a implementação da Lei é de oito anos, após a publicação da mesma.

Nos três primeiros anos, o percentual mínimo obrigatório é de 2% (B2 – 2% de biodiesel e 98% de diesel), após o percentual aumenta para 5% (B5 - 5% de biodiesel e 95% de diesel) e dentro de 15 anos para 20% (B20 - 20% de biodiesel e 80% de diesel) por meio da adição de ésteres etílicos ao óleo diesel comercializado ao consumidor final, em qualquer parte do território nacional.²⁴

Desta forma, o plano do governo brasileiro é associar tecnologia através do Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB) ao desenvolvimento social, por meio de uma agricultura familiar sustentável, principalmente em áreas subdesenvolvidas, através de regras de tributação bem estabelecidas para a produção do biodiesel. Em 06 de dezembro de 2004, no Decreto Nº 5457, foi determinado que, esta contribuição federal, só seria cobrada uma única vez, conforme a região do país, em três níveis distintos de redução de tributos, de acordo com as sementes de oleaginosas adquiridas pela indústria.²⁵

- 100% de redução no caso de sementes de mamona (*Ricinus sp*) ou árvore de palma (*Elaeis sp*) produzidas no norte, nordeste e semi-árido por agricultura familiar.
- 67,9% para qualquer matéria prima produzida pela agricultura familiar independente da região.
- 30,5% para sementes de mamona ou palma produzidas nas regiões norte, nordeste e semi-árido por agronegócio.

Em contrapartida, as indústrias fabricantes de biodiesel, que adquirirem matéria prima oriunda da agricultura família, receberão o selo social. O Selo Combustível Social é um componente de identificação concedido pelo Ministério do Desenvolvimento Agrário aos produtores de biodiesel que promovam a inclusão social e o desenvolvimento regional por meio de geração de emprego e renda para os agricultores familiares enquadrados nos critérios do Pronaf.²⁶

Isto garante para essas indústrias não só isenções fiscais, como condições melhores para o financiamento no Banco Nacional de Desenvolvimento (BNDES) e outros bancos públicos. Associado à todo esse respaldo de políticas governamentais, a Petrobrás, compromete-se a comprar uma dada quantidade da produção dessas indústrias, por meio de leilão garantindo assim o ciclo sócio-econômico.²⁷

Além desses fatores econômicos e sociais, o biodiesel apresenta vantagens ambientais em relação ao diesel como, ser capaz de reduzir a emissão de poluentes; como monóxido de carbono (CO), hidrocarbonetos (HC), hidrocarbonetos aromáticos policíclicos e fumaça preta; mutagenicidade pela eliminação dos compostos aromáticos e teor de enxofre, permitindo ampliar a vida útil do catalisador do sistema de escapamento de automóveis. Este tem número de cetano mais elevado é biodegradável, renovável, possibilita a diversificação da matriz energética, melhora a logística de transporte, apresenta baixa toxicidade, além de ter ponto de combustão e fulgor mais seguros para sua manipulação.^{27,28}

No entanto, um dos maiores problemas para a utilização do biodiesel está relacionado ao custo de produção, devido a fatores operacionais e produção de matéria-prima. Porém a utilização de seus sub-produtos pode levar a uma diminuição nos custos, tornando-o uma alternativa mais atraente ao mercado.^{28,29}

Assim, investir em um programa como o Pró-biodiesel permitirá desenvolver a competitividade técnica e econômica, potencializando ganhos ambientais e gerando novos negócios para a agroindústria, montadoras e setores de autopeças. Existindo ainda a perspectiva de redução de toneladas de gás carbônico (CO₂) por metro cúbico de Biodiesel utilizado.^{18,29}

3.2 Matéria Prima

As principais fontes de matéria prima utilizada na produção de biodiesel são os óleos vegetais, as gorduras animais e óleos e gorduras residuais provenientes de frituras. Além de pesquisas realizadas com óleo de algas, bactéria, fungos e microalgas.³⁰

Os óleos vegetais e as gorduras são basicamente compostos de triglicerídeos, ésteres de glicerina e ácidos graxos, sendo que o termo monoglicerídeo ou diglicerídeo refere-se ao número de cadeias graxas, ou seja, radicais graxos na cadeia.³¹

Dentre as matérias primas de origem vegetal viáveis à produção do biodiesel, temos a mamona ³², milho, colza, amendoim, seringueira, soja, girassol, palma ³³ e gorduras residuais provenientes de frituras.³⁴

No entanto, o que determinará qual o a fonte de matéria-prima de maior interesse para o uso potencial em biocombustíveis são fatores como a geografia, o clima, a composição química (proteína/óleo) e a economia. Por exemplo, nos Estados Unidos, o óleo de soja é considerado como a matéria-prima primordial, na produção de biocombustíveis, já nos países tropicais, é o óleo de palma. Os óleos mais comuns, cuja matéria-prima é mais abundante no Brasil são soja, milho, amendoim, algodão, babaçu e palma.³⁵

A soja, apesar de apresentar um teor de óleo de aproximadamente 18%, representa quase 90% da produção de óleo nacional, tornando o Brasil o segundo maior produtor mundial de soja. Isto disponibiliza uma grande oferta deste óleo, sem que isto, inviabilize o uso deste como matéria prima no setor alimentício.³⁶

Outra cultura, que também tem recebido destaque, como potencial fonte de matéria prima na produção de biodiesel é a mamona denominada cientificamente como *Ricinus communis L.*, a mesma é uma planta da família euphorbiaceae, resistente e de fácil cultivo.³⁷

Porém, estudos recentes demonstraram a inviabilidade da utilização do biodiesel de mamona nos motores do ciclo diesel devido a sua alta viscosidade se comparada ao diesel, no entanto esta distorção pode ser corrigida através da mistura em diferentes proporções.¹⁰

A viscosidade, que é a medida da resistência interna ao escoamento de um líquido, constitui uma propriedade intrínseca dos óleos vegetais. É de considerável influência no mecanismo de atomização do jato de combustível, ou seja, no funcionamento do sistema de injeção. Esta propriedade também se reflete no processo de combustão, de cuja eficiência dependerá a potência máxima desenvolvida pelo motor. Por isso, objetivou-se neste trabalho verificar o comportamento da mistura de óleos de mamona e soja na produção do biodiesel etílico.³⁸

A utilização da mamona como matéria-prima de biocombustível mostra-se economicamente e socialmente atraente, pois permite o fortalecimento do agronegócio, promovendo o desenvolvimento regional sustentável; gerando emprego e renda principalmente no campo, favorece a agricultura familiar, o que acarreta inclusão social, por meio do Programa Nacional de Desenvolvimento Regional (PNDR)³⁹ e, aumenta o desenvolvimento de regiões sub-desenvolvidas e estagnadas, **Figura 1**, como a metade sul do Rio Grande do Sul.⁴⁰

Favorece também a sinergia entre o complexo oleaginoso e o setor de álcool combustível; reduzindo a importação de diesel e petróleo; promovendo maior atividade econômica aumentando a arrecadação tributária; diminui gastos com saúde pública devido a diminuição de doenças associadas à poluição atmosférica⁴¹ demonstrando assim, a viabilidade no uso da mesma como fonte de matéria-prima, na produção de biodiesel fomentando o desenvolvimento bioenergético nacional.⁴²

Devido a estas características de produção e incentivos governamentais os óleos de soja e de mamona foram selecionados para o desenvolvimento deste trabalho.

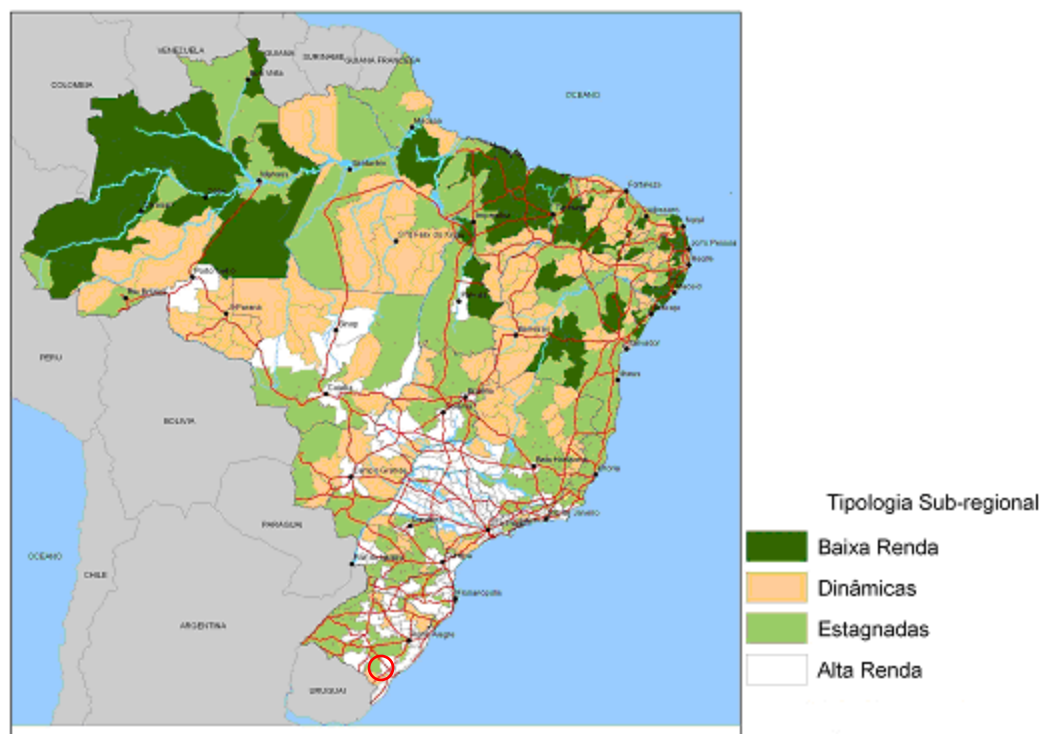


Figura 1: Microrregião Geográfica (Fonte: IBGE- Tipologia Sub-regional: níveis de renda versus níveis de variação do PIB 1990/1998, Censo Demográfico de 2000).

3.2.1 A mamona

A mamona *Ricinus communis* L., também conhecida como carrapateira, rícino, palma de christi, baforeira e castor bean. É possivelmente originária da antiga Abissínia, hoje Etiópia, situada ao leste do continente africano sendo cultivada comercialmente em mais 15 países.⁴³

O gênero *Ricinus* é considerado monotípico, pertence à família Euphorbiaceae, é uma dicotiledônea que inclui um grande número de espécies nativas da região tropical, sendo reconhecidas as subespécies *R. sinensis*, *R. zanzibarensis*, *R. persicus* e *R. africanus*, as quais englobam 25 variedades botânicas, todas compatíveis entre si.⁴⁴

A mamona é uma espécie perene que pode viver mais de 12 anos e atingir até 10 metros de altura. É uma planta de hábito arbustivo, com diversas colorações de caule, folhas e frutos tipo racemos (cachos), **Figura 2**. Seus frutos, geralmente, possuem espinhos, e suas sementes diferentes tamanhos, formatos e grande variabilidade de coloração, sendo que, delas se extrai industrialmente um óleo de excelentes propriedades e largo uso como insumo industrial.⁴⁵

Nas regiões tropicais a mamoneira apresenta ciclo de 250 a 300 dias apresentando floração com apenas 50 a 60 dias da germinação. A organogênese da mamoneira envolve 12 diferentes estágios do desenvolvimento, considerando desde a germinação à completa maturidade de cada cacho e a duração de cada estágio depende da cultivar e do ambiente.⁴⁰

O maior produtor mundial de mamona é a Índia, seguida pela China e Brasil. Com relação ao óleo, os três maiores produtores mundiais também são a Índia, a China e o Brasil, que participaram, em 2001, com 92% da produção mundial. Os três maiores importadores mundiais são França, Estados Unidos e a China. O Brasil aparece no cenário internacional como o segundo maior exportador mundial, entretanto, com grande distância da Índia, que em 2001, respondeu por 85% das exportações mundiais.³⁷

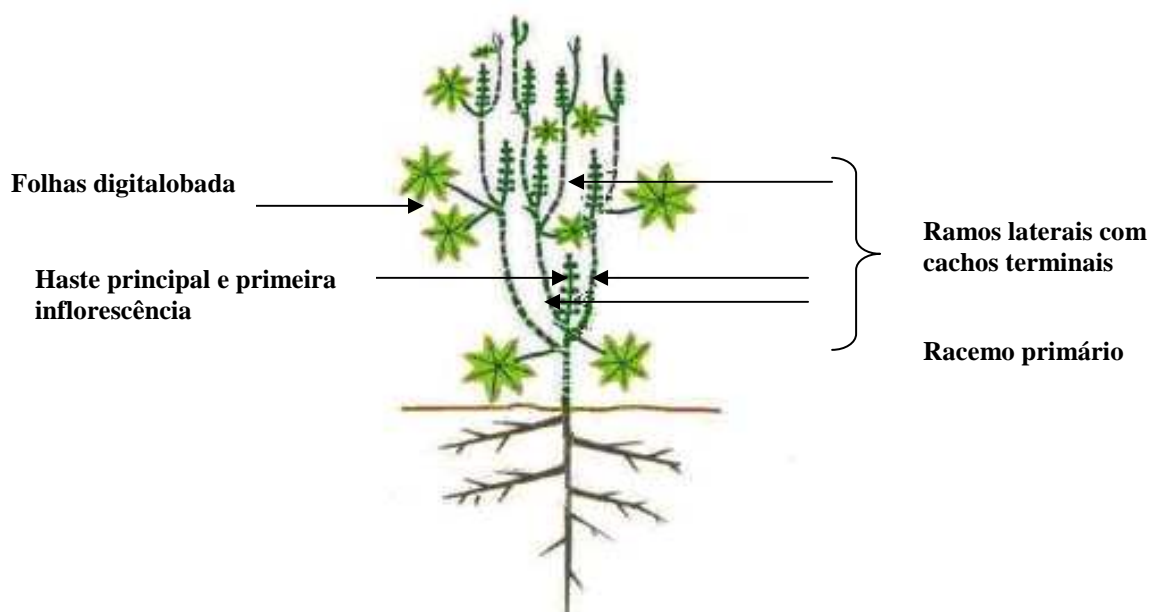


Figura 2: Esquema ilustrativo do aspecto geral da planta de mamona (Fonte: Beltrão, 2003).

No Brasil, o maior Estado produtor é a Bahia, com cerca de 150 mil hectares cultivados, e uma produção nacional de 151,3 mil toneladas.⁴⁶

O principal produto da mamona é o óleo extraído de suas sementes conhecido no Brasil como óleo de rícino ou, internacionalmente, como castor oil. Este óleo, após o processamento tem inúmeras aplicações, que incluem o uso medicinal e cosmético, fabricação de plásticos e lubrificantes. O produto também é utilizado na produção de fibra ótica, vidro à prova de balas e próteses ósseas. Além disso, é indispensável para impedir o congelamento de combustíveis e lubrificantes de aviões e foguetes espaciais a baixíssimas temperaturas.⁴⁷

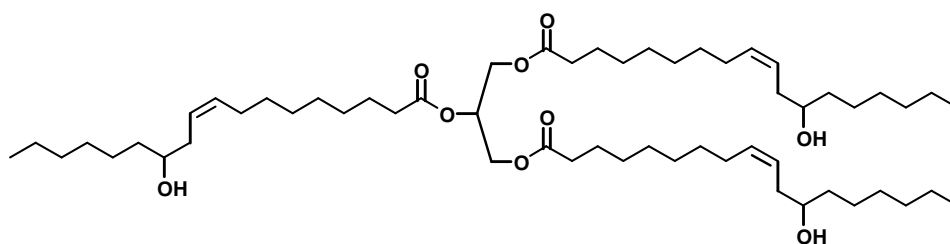
O Programa Nacional de Uso e produção do biodiesel é, atualmente, a principal força propulsora ao aumento da área de plantio da mamona. Na proposta do programa, a mamona é insumo fundamental para cumprir a meta de adição de 2% de biodiesel ao óleo diesel.⁴⁸

Até recentemente, pesquisas com mamona eram inexistentes no Rio Grande do Sul e seu cultivo, insipiente. Em 2003, a Embrapa Clima Temperado iniciou estudos com a espécie, comprovando o elevado potencial de produção do Estado. Atualmente, em parceria com outras instituições, as pesquisas foram ampliadas e aprofundadas, cobrindo os diversos tópicos fundamentais para a produção

economicamente viável e ambientalmente correta, gerando informações essenciais para o cultivo racional da mamoneira.³⁷

Além disso, a cultura da mamona possibilita ao pequeno produtor o cultivo simultâneo de diferentes culturas na mesma área. Possibilitando, uma acarretando numa vantagem a mais no implemento de tal atividade à agricultura familiar, principalmente em regiões onde o agricultor utilize mão de obra familiar e os tratos culturais são realizados manualmente.⁴⁸

A mamona é uma oleaginosa de elevado teor de óleo na composição de seu grão, em torno de 45-49%,⁶ tendo a cadeia ricinoleica, como principal constituinte da molécula de triglicerídeo, **Esquema 2**. A **Tabela 1** mostra o teor dos principais ácidos graxos componentes do óleo de mamona.



Esquema 2: Triglicerídeo da Ricinoleína, principal constituinte do óleo de mamona.

Tabela 1: Variação do teor de cadeia alquílica graxa no óleo de mamona (Fonte: Moshkin, 1986).

Cadeia Graxa	(%)
ricinoléico	84-91
oléico	3,1-5,9
linoléico	2,9-6,5
esteárico	1,4-2,1
palmítico	0,9-1,5

Outra característica de fundamental importância a ser mencionada é a viscosidade do óleo de mamona. Devido ao alto teor ricinoleína na molécula do triglicerídeo, a viscosidade do óleo de mamona⁴⁹ apresenta um valor de 293,4

mm²/s enquanto que a do óleo de soja ⁵⁰ apresenta um valor de 28,49 mm²/s. Este valor elevado de viscosidade irá refletir em um biodiesel que apresentará um valor de viscosidade maior que o biodiesel de soja e do próprio diesel (3,2 mm²/s).^{8,49,50}

Essa maior viscosidade do biodiesel de mamona em relação ao biodiesel de soja e ao diesel é atribuída ao elevado percentual de ricinoleína presente em sua composição. O grupamento -OH presente no C-12,⁸ da ricinoleína, propicia a formação de ligações de hidrogênio, o que aumenta a interação entre as estruturas, levando à uma viscosidade elevada.

Outra característica importante da mamona a ser ressaltada é a sua toxicidade. Este fator faz com que os frutos não sejam utilizados como fonte de matéria-prima de produtos alimentícios, o que propicia na redução da competitividade entre o setor alimentício e energético.⁵¹

3.2.2 A Soja

Evidências históricas e geográficas indicam que a soja surgiu como uma espécie doméstica na metade leste do norte da China, em torno do século 11 a.C. Essa região engloba toda a província de Shantung e uma grande área das províncias vizinhas. O processo de domesticação da soja provavelmente ocorreu no período compreendido entre os séculos 17 a.C. e 11 a.C. A expansão da soja no território chinês acompanhou o desenvolvimento, a consolidação dos territórios e o declínio das dinastias chinesas. No século 1 d.C., a soja já havia atingido a região central e sul da China, e também a península coreana. Nos séculos que se seguiram até o período das grandes descobertas, nos séculos 15 e 16, a soja já havia sido introduzida no Japão, na Indonésia, nas Filipinas, no Vietnã, na Tailândia, na Malásia, no Nepal e no norte da Índia, onde muitas variedades locais foram desenvolvidas com características específicas de adaptação para as condições locais de cultivo e para atender os interesses locais do uso e processamento.⁵²

No Brasil, a primeira referência do cultivo data de 1882, no Estado da Bahia, porém a grande expansão do cultivo ocorreu no final da década de 1960, quando a soja passou a ser um produto de interesse comercial pela demanda do seu farelo, devido à expansão da suinocultura e da avicultura comercial e por representar uma ótima opção de sucessão de verão no sistema de produção de trigo. Nesse período,

a soja era cultivada preferencialmente nos estados do Sul do País, que se localizam em latitudes maiores e onde, em razão do fotoperíodo, as variedades americanas introduzidas adaptavam-se. Atualmente, a soja é empregada no arraçoamento de animais para produção de ovos, carne e leite, em inúmeros produtos da alimentação humana e em distintos produtos manufaturados, como combustível (biodiesel), tinta para impressão e inibidores da formação de poeira para elevadores de grãos.^{52,53}

A soja cientificamente chamada de *Glycine max* Merr. pertence à família Fabaceae Lindl., antiga Leguminosae, que compreende mais de 18 mil espécies classificadas em mais de 670 gêneros. A soja, na **Figura 3**, é uma espécie de oleaginosa que está classificada dentro da subfamília Faboideae, tribo Phaseoleae, subtribo Glycininae, gênero *Glycine*. A tribo Phaseoleae é a mais importante da família, do ponto de vista econômico, e inclui outras culturas de destacada relevância, como o feijão, ervilha, o amendoim e o grão de bico.⁵⁴



Figura 3: Esquema ilustrativo do aspecto geral da soja (Fonte: Workshop - Soja convencional, geneticamente modificada e orgânica: a rastreabilidade da cadeia produtiva, em Curitiba/PR, 2005).⁵⁵

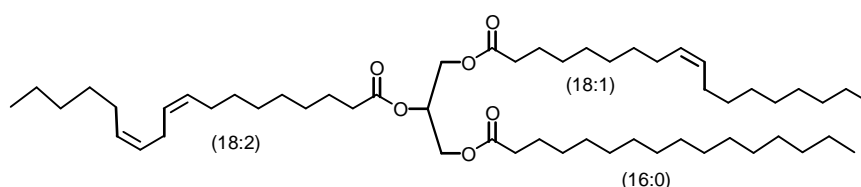
Normalmente, está presente em áreas ao longo de rios, córregos e lagos, mas também pode ser encontrada ao longo da costa, em solos salinos. Dada a

grande variação no ambiente de ocorrência da espécie, é esperada uma grande variabilidade genética para característica vinculada à adaptação da espécie a ambientes extremos.⁵²

A soja é uma oleaginosa com um teor de óleo na composição de seu grão, em torno de 18%, tendo como principais constituintes da molécula de triglicerídeo os ácidos graxos apresentados na **Tabela 2**. No **Esquema 3**, é apresentada a estrutura do triglicerídeo do óleo de soja mostrando os principais ácidos graxos que o constituem.

Tabela 2: Variação do teor de cadeia alquílica graxa no óleo de soja (Fonte: Goodrum e Geller, 2005).

Cadeia Graxa	(%)
Mirístico	0,56
Miristoleico	0,18
Palmítico	14,17
Palmitoleico	1,27
Hexadecadienóico	0,24
Estearíco	5,19
Oléico	48,20
Linoleico	22,19
Linolenico	1,45
Araquídico	0,28



Esquema 3: Triglicerídeo do óleo de soja, mostrando os principais constituintes: oleato (18:1), linoleato (18:2) e palmitato (16:0).

Atualmente a cultura da soja é de grande importância econômica para o Brasil, principalmente o óleo, por estar presente na composição da maioria dos

alimentos industrializados, correspondendo a 31 % do total de óleos vegetais mundialmente consumidos. Além disso, os grãos são usados, ainda, na produção de farelo, correspondendo a 70% do consumo, devido ao seu alto teor protéico.⁵⁶

3.3 Produção do Biodiesel – A reação de Transesterificação

O uso de óleos vegetais como combustível tem sido testado desde o século, passado com o pioneirismo de Rudolf Diesel, com o uso do óleo de amendoim em seu motor a combustão interna a pistão, que explorava os efeitos de uma reação química, que acontece quando o óleo é injetado num recipiente com oxigênio, causando uma explosão ao misturar-se. Ele dizia que: *"O uso de óleos vegetais para combustíveis de máquina pode parecer insignificante hoje. Mas tais óleos podem em um dado curso de tempo, ser tão importante quanto petróleo, os produtos de piche e de carvão do tempo presente"*.⁵⁷

Porém, devido aos baixos preços dos produtos originários do petróleo, este combustível nada convencional, não chegou a despertar o devido interesse das autoridades políticas e científicas da época, sendo utilizado apenas em épocas de escassez ou dificuldades para obtenção do derivado do petróleo, como nos períodos das grandes guerras.⁵⁸

Os óleos vegetais ocupam uma posição proeminente no desenvolvimento de combustíveis alternativos, embora haja muitos problemas associados ao uso direto do mesmo em motores do ciclo diesel, especialmente em máquina de injeção direta. Dentre as principais dificuldades associadas às suas propriedades físicas, podemos citar.^{25,58,59}

- ✓ Alta viscosidade, aproximadamente 11–17 vezes mais alto que combustível de diesel (3,2 mm²/s), dificultando seu escoamento.
- ✓ Baixa volatilidade, que causam a formação de depósitos em máquinas devido à combustão incompleta e a característica a vaporização incorreta.
- ✓ Caráter poliinsaturado, que implicam em alguns problemas nos motores, bem como em uma combustão incompleta.

- ✓ Além da formação de depósitos de carbono, diminuição na durabilidade dos motores e contaminação do óleo lubrificante.

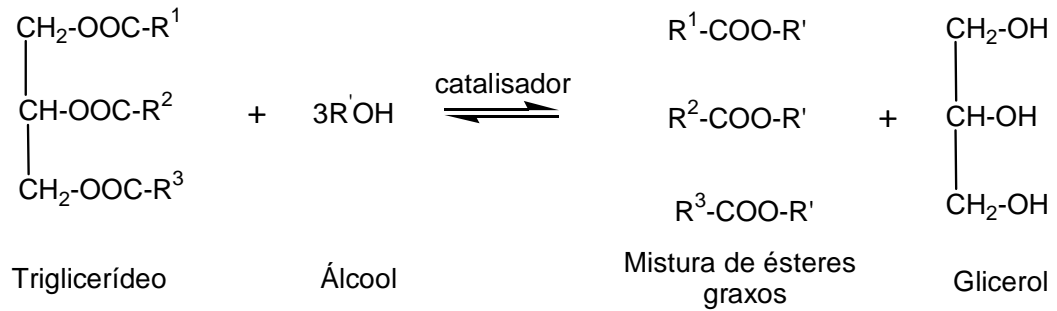
Todos estes problemas estão associados diretamente à molécula de triglicerídeo que apresenta uma estrutura química grande e massa molecular elevada. Além disso, os óleos de planta normalmente contêm ácidos graxos livres, fosfolipídeos, esteróis, água, odorantes e outras impurezas. Por causa desses aspectos, o óleo não pode ser usado diretamente como combustível.⁶⁰

Assim, visando superar estes problemas algumas modificações se fazem necessárias, principalmente nas propriedades físico-químicas dos óleos, para que estes possam ser utilizados como combustíveis, sem que para isso, haja qualquer tipo de modificação nos motores. Deste modo algumas alternativas de tratamento químico de óleos foram consideradas, tais como diluição com álcoois, formação de microemulsões com etanol e metanol e pirólise.⁶⁰

No entanto, de todos esses processos o mais promissor e utilizado atualmente é a reação de transesterificação com metanol ou etanol obtendo-se o combustível (biodiesel)⁶⁰ cujas propriedades são mais similares às do óleo diesel.⁶¹

O biodiesel é um combustível alternativo na substituição total ou parcial do diesel, em motores do ciclo diesel, que ganhou atenção mundial, após alcançar um considerável nível de sucesso na Europa e Estados Unidos. Suas vantagens primárias estão em ser um combustível renovável, disponível, biodegradável e não tóxico. Podendo ser usado diretamente na maioria dos motores a diesel sem requerer extensas modificações na máquina.⁵⁸

A reação de transesterificação também pode ser chamada de alcoólise, onde o óleo ou gordura reage com álcool para formar ésteres e glicerol.⁵⁸ Este processo foi utilizado para reduzir a alta viscosidade dos triglicerídeos.⁶² A reação de transesterificação é representada pela equação geral no **Esquema 4**.

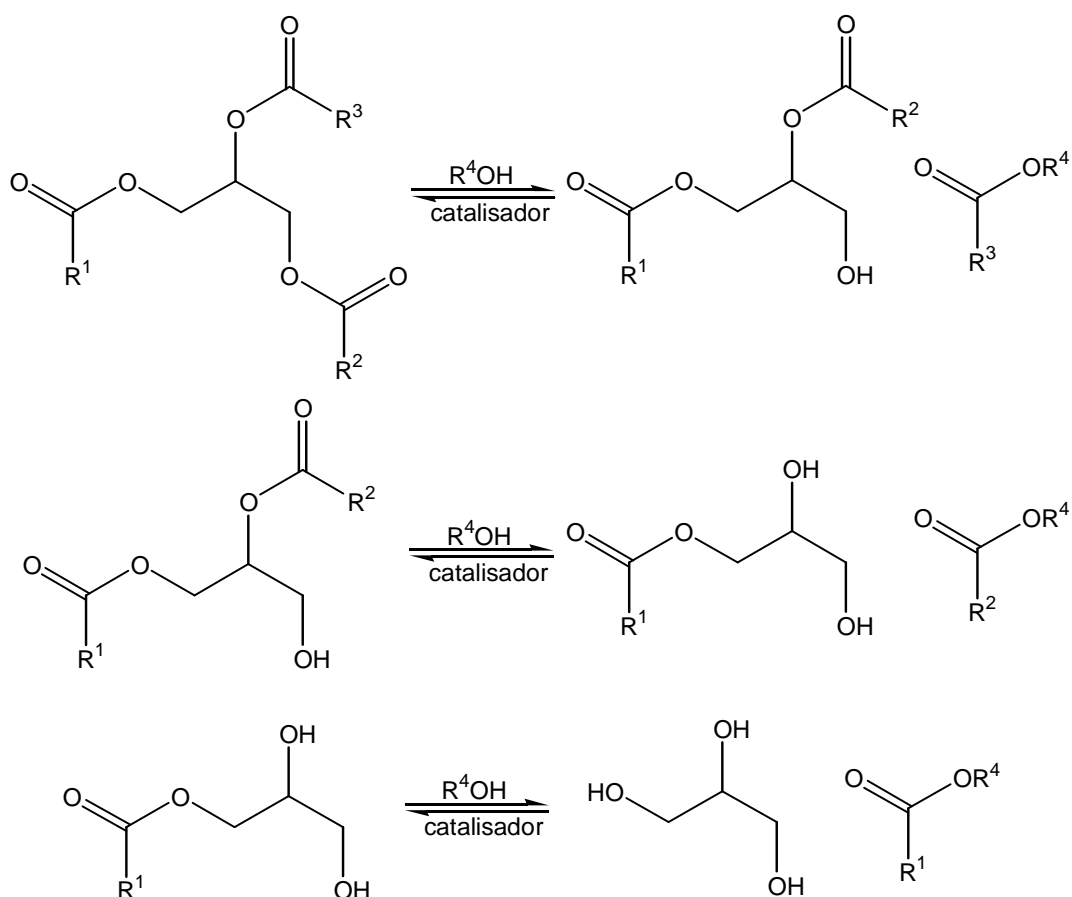


Esquema 4: Equação Geral da Reação de Transesterificação

Se metanol ou o etanol são usados neste processo como agentes transesterificante, estes são chamados metanólise ou etanólise do triglicerídeo. A reação de transesterificação é uma reação reversível que ocorre ao misturar-se os reagentes, óleo e álcool, e um catalisador, um ácido forte ou base forte.⁶³

Após o processo de transesterificação os produtos obtidos na forma de uma mistura de ésteres, glicerol, catalisador e tri-, di- e monoglicerídeos, onde a camada de glicerol se decanta no fundo do recipiente da reação.⁵⁹ Sabe-se também, que as etapas de reação são reversíveis, por isso se faz necessário à utilização de um excesso de álcool a fim de deslocar o equilíbrio da reação para os produtos conforme **Esquema 4**.

A reação de transesterificação é composta de três reações consecutivas e reversíveis, conforme **Esquema 5**, nas quais os diglicerídeos e monoglicerídeos são formados como compostos intermediários deste processo.⁶⁰ Naik, *et.al.*, estudando a cinética da reação, concluíram que a etapa direta apresenta uma cinética de pseudo-primeira ordem, enquanto a reação inversa é de segunda ordem.⁶⁰



Esquema 5: Reações envolvidas na reação de transesterificação de triglicerídeos.

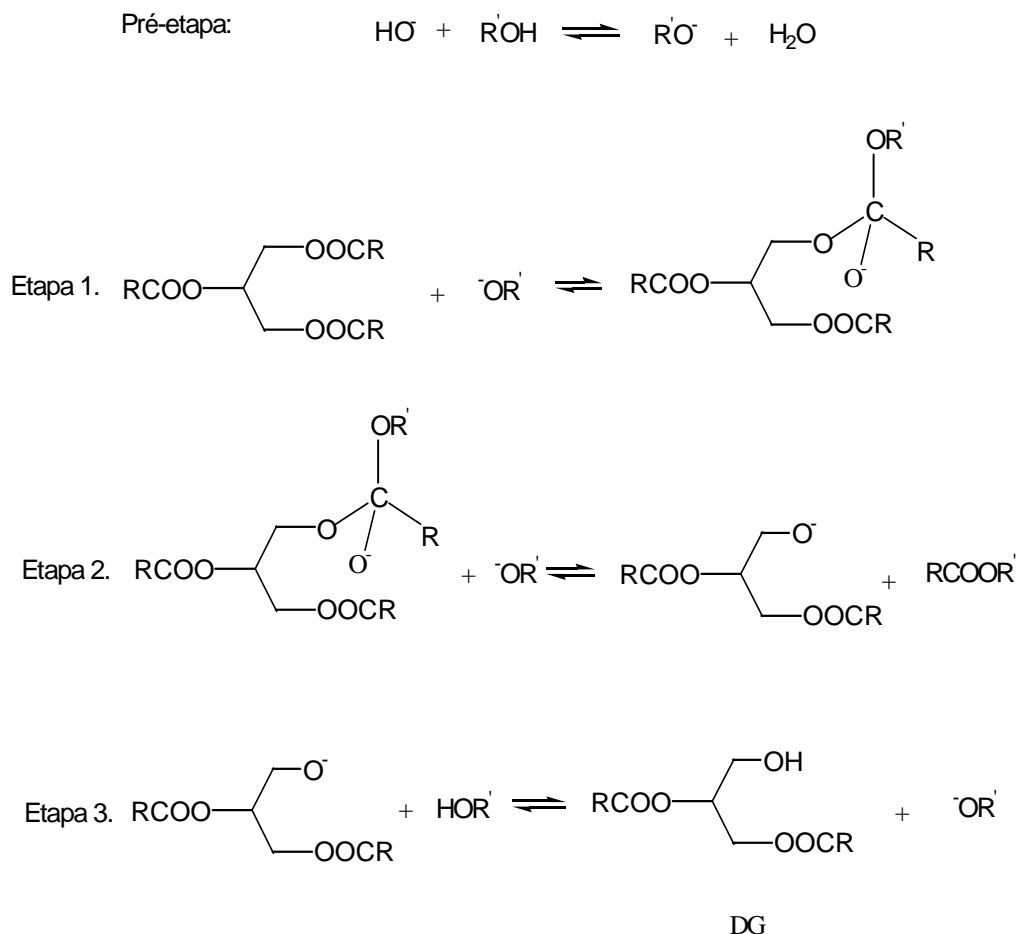
3.4. Fatores que afetam a reação de transesterificação

3.4.1 Efeitos do Catalisador

A reação de transesterificação envolve um número de reações consecutivas e reversíveis^{64,65} onde, diversos catalisadores tanto homogêneos como heterogêneos podem ser utilizados, a fim de aumentar a velocidade da reação. Os catalisadores homogêneos incluem ácidos e bases. As bases mais comumente utilizadas são o hidróxido de sódio, metóxido de sódio e hidróxido de potássio e metóxido de potássio. Dentre os ácidos, ácido sulfúrico, ácido clorídrico e ácido sulfônico são usualmente preferidos como catalisadores. Contudo esses têm sido menos estudados. Entre os catalisadores heterogêneos podem ser citados as enzimas, silicatos de titânio, compostos de metais alcalinos terrosos, resinas trocadoras de íons e guanidinas heterogenizadas em polímeros orgânicos.⁶⁶

3.4.1.1 A catálise básica

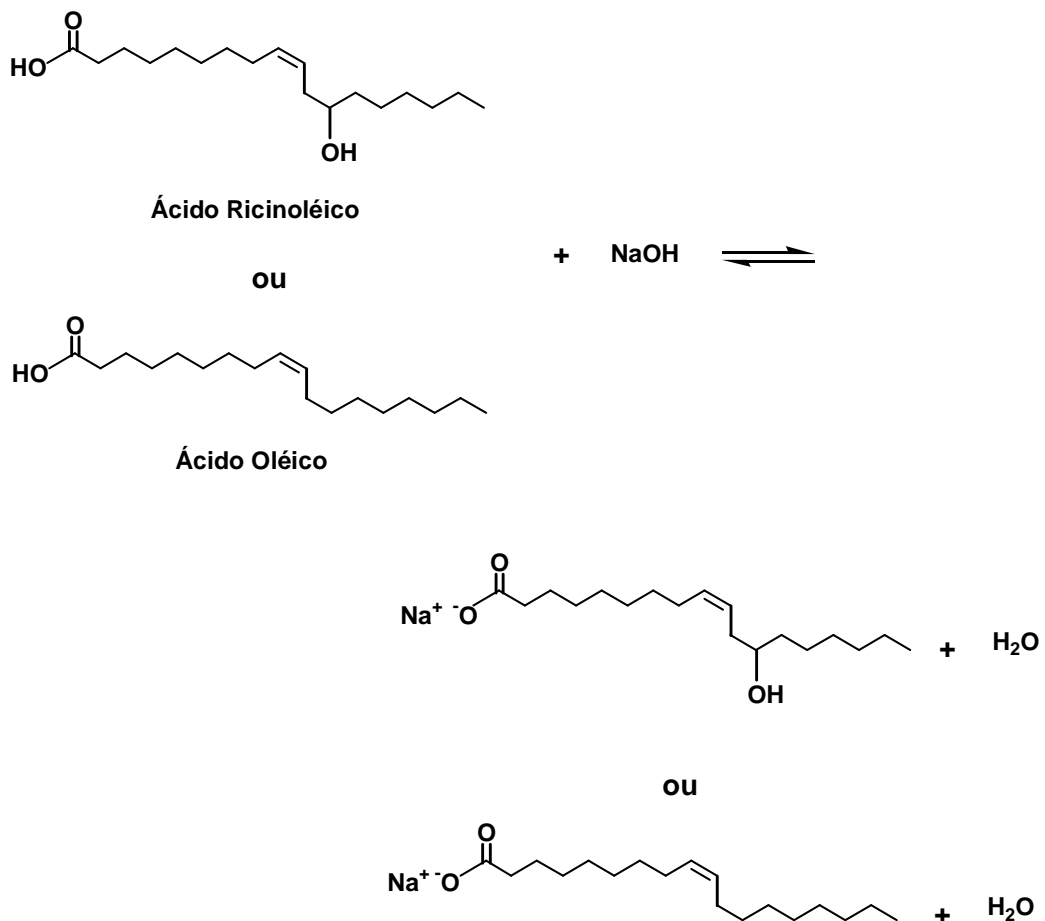
O Esquema de reações proposto para a transesterificação catalisada por base é descrito no **Esquema 6**. Este esquema ocorre em três etapas. Inicialmente, ocorre uma pré-etapa onde é produzindo o íon alcóxido. A primeira etapa envolve o ataque nucleofílico do íon alcóxido ao carbono de carbonila da molécula de triglicerídeo, que resulta na formação de um intermediário tetraédrico.⁵⁸ Na segunda etapa ocorre a decomposição do intermediário tetraédrico levando à formação do éster graxo e a terceira e última etapa ocorre transferência de próton entre o ânion do diglicerídeo e o álcool gerando o alcóxido e o diglicerídeo. Estas etapas se repetem até a conversão total do TG em éster (biodiesel) e glicerol.⁵⁹



Onde: DG diglicerídeo; RCOOR' Biodiesel, R' grupo alquil de cadeia curta e R grupo alquil de cadeia longa.

Esquema 6: Reação de transesterificação do triglicerídeo catalisada por base.

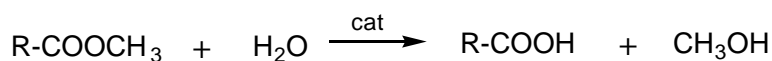
Além disso, a reação de transesterificação por catálise alcalina é um processo muito rápido se comparado à catálise ácida. No entanto, para que se possa ter um bom rendimento, superior a 98%, alguns cuidados devem ser observados durante o processo de produção do biodiesel, tais como a qualidade da matéria graxa, pois a presença de ácido graxo livre no óleo leva a formação de sabão. Na reação de formação de sabão descrita no **Esquema 7**, um ácido graxo reage com uma base, onde o hidrogênio (próton) de um ácido é substituído por um íon metálico produzindo sabão e água.⁶⁷



Esquema 7: Reação de Saponificação

A formação do sabão é uma reação secundária indesejável, porque ela parcialmente consome o catalisador, diminui a eficiência catalítica, devido a formação de emulsão, o que dificulta a separação entre as fases (biodiesel e glicerol).^{60,66}

Assim, para evitar a saponificação, Geise et al. sugerem que o conteúdo de ácido graxo livre seja inferior a 0,5% ou no máximo entre 0,5 e 1,0%; e que os reagentes envolvidos na reação sejam anidros, para uma melhor eficiência do processo catalítico alcalinos. A ausência de umidade no processo de transesterificação é importante, porque, o éster graxo pode ser hidrolisado, **Esquema 8**, produzindo ácido graxo livre levando a um aumento na quantidade de sabão do meio reacional.⁶⁸



onde R = grupamento alquil

Esquema 8: Reação de hidrólise de um éster metílico.

Assim, Freedmann *et al.* reportam que o rendimento do éster é significativamente reduzido se estas condições não são observadas.⁶⁹ Na indústria a reação de síntese geralmente empregada, utiliza uma razão molar óleo:álcool de 1:6 na presença de 0,4% de hidróxido de sódio ou de potássio.⁶⁴ Em seguida é realizado a lavagem com ácido para neutralizar qualquer resíduo de catalisador, além de quebrar qualquer molécula de sabão que tenha se formado durante o processo de produção do biodiesel.⁷⁰

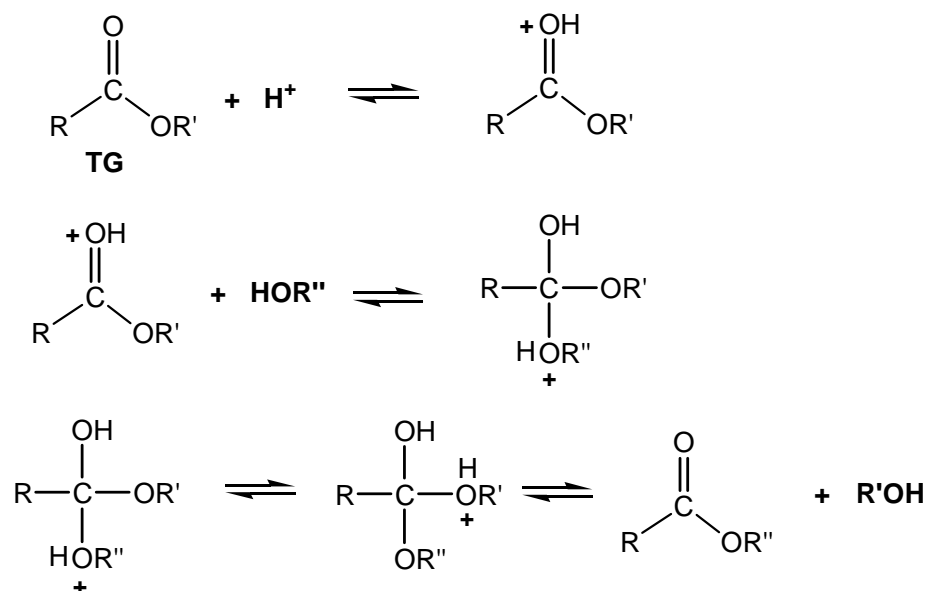
Neste contexto, outro aspecto importante a ser salientado são os processos utilizados em matéria graxa com teor de ácido graxo livre superior a 5% como é o caso dos óleos de frituras (2 - 7%), das gorduras animais (5 - 30%) e gorduras residuais (40 - 100%). Se o teor de ácido graxo ficar entre 1 e 5%, a reação de transesterificação ainda pode ser catalisada por catalisador alcalino, porém com uma quantidade de catalisador adicional, para compensar a quantidade de catalisador perdido durante o processo de saponificação. O sabão criado durante a reação é separado dos ésteres graxos, juntamente ao glicerol pelo processo de

lavagem com água. No entanto, quando o teor de ácidos graxos for superior a 5%, o sabão formado no meio reacional inibe a separação do glicerol dos ésteres graxos devido à formação de emulsão durante o processo de lavagem.⁷¹

3.4.1.2 A catálise ácida

A reação de transesterificação também pode ser catalisada por ácidos de Bronsted, como ácido sulfúrico, ácido clorídrico ou ácido sulfônico. Estes catalisadores são responsáveis por uma elevada taxa de conversão o que resulta num alto rendimento de alquil ésteres, porém o aspecto desfavorável desse tipo de catálise está no longo tempo de reação, mais de 3 h para completar a conversão, além de elevada temperatura 100 °C.

O esquema da reação de transesterificação de um éster catalisada por ácido é mostrado no **Esquema 9**. Inicialmente ocorre a protonação do oxigênio formando um íon acílio, o que ativa o carbono da carbonila, para o ataque de nucleofílico. O prototropismo observado na última etapa torna a cadeia graxa um melhor grupo de saída.⁷¹



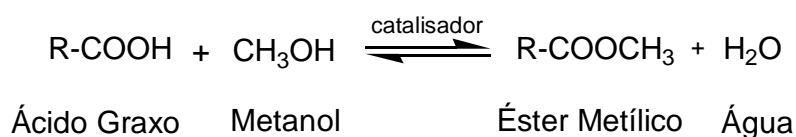
Onde: TG triglicerídeo; RCOOR'' Biodiesel, R'OH glicerol

Esquema 9: Reação de transesterificação catalisada por ácido.

Apesar da insensibilidade da catálise ácida em relação à presença de ácidos graxos livres na matéria-prima, pois os ácidos graxos são esterificados, **Esquema 10**, a transesterificação catalisada por ácido tem sido ignorada principalmente pelo seu longo tempo de reação.^{29,59}

Nos estudos de Freedmann *et al.*, esse aspecto é comprovado. Ao investigar o processo de transesterificação do óleo de soja com metanol utilizando 1% de ácido sulfúrico concentrado em relação à massa de óleo, uma razão molar álcool:óleo de 30:1 e uma temperatura de 65°C, seria necessário um tempo de reação de 69 horas. Ao investigar o mesmo sistema em meio à de diferentes tipos de álcoois tais como metanol, etanol e butanol, nas razões álcool:óleo 6:1 e 20:1 os resultados mostraram-se insatisfatórios devido ao baixo percentual de conversão do óleo em éster graxo.⁶⁹

A catálise ácida pode ser utilizada em óleos de elevada acidez, acima 1%, como uma etapa de pré-tratamento, onde os ácidos graxos livres são esterificados diminuindo assim seu teor⁷¹, **Esquema 10**, e prepara a matéria-prima para o processo de transesterificação por catálise alcalina.⁷²



Esquema 10 - Reação de Esterificação

Martín *et. al* utilizaram óleo de girassol não refinado de baixo custo e alto teor de ácido graxo livre, entre 5 e 7%, para determinar a cinética de esterificação de ácidos graxos livres em função do índice de acidez. Utilizando como catalisador H₂SO₄, nas concentrações de 5% e 10%, na razão molar álcool:AG 20:1 - 80:1 e 10:1 - 114:1, nas temperaturas 30, 40, 50 e 60 °C. Neste trabalho é determinado o percentual de ácido graxo livre no óleo para posterior determinação da melhor relação álcool/catalisador a ser utilizado no processo de pré-tratamento da matéria prima.⁷³

Em vista as restrições encontradas no uso de catalisadores ácidos ou básicos convencionais, vários pesquisadores têm voltado seus estudos a desenvolver catalisadores com características distintas a dos catalisadores básicos e ácidos. Por exemplo, catalisadores enzimáticos, silicatos de titânio, compostos de metais alcalinos terrosos, resinas trocadoras de íons e guanidinas heterogenizadas em polímeros orgânicos.⁶⁶

3.4.2 Efeitos da Razão Molar Álcool:Óleo

O catalisador é normalmente utilizado para aumentar a velocidade e o rendimento da reação, porém devido à reversibilidade da reação um excesso de álcool é colocado para deslocar o equilíbrio químico para os produtos. A estequiometria da reação de transesterificação requer 3 mols de álcool para cada 1 mol do triglicerídeo produzindo 3 mols de éster e 1 mol de glicerol. Neste processo uma série de alcoóis podem ser usados tais como o metanol, o etanol, o propanol e butanol. Porém os mais comuns são o metanol e o etanol, especialmente o metanol devido ao seu baixo custo, polaridade e cadeia curta.⁷⁴

No entanto, para que se possa ter o máximo de conversão de triglicerídeos em ésteres é necessário que a relação molar entre álcool:óleo de 6:1 seja usada.⁷⁰ Pois uma alta relação molar álcool:óleo interfere na separação da glicerina do biodiesel, já que o excesso de álcool propicia o aumento da solubilidade no sistema. A presença de glicerina na mistura reacional favorece o deslocamento do equilíbrio no sentido dos reagentes reduzindo o rendimento de ésteres graxos. Freedmann *et al.*, realizaram estudos na metanólise de óleos de girassol, soja, algodão e amendoim visando determinar a melhor razão molar álcool:óleo para a reação de transesterificação utilizando 1% de NaOBu como catalisador.⁶⁴ Os resultados mostraram que ao se reduzir a razão molar álcool:óleo de 30:1 para 6:1, a razão molar de 6:1 resultou em uma alta conversão entre 98 e 99 % do óleo, enquanto que em razões molares abaixo de 6:1 a conversão diminui para 82% com aumentando dos níveis de tri-, di- e monoglicerídeos, mostrando que a conversão do triglicerídeo em éster não foi completa.⁶⁹

Nos estudos de Enciner *et. al*, com o óleo de *Cynara cardunculus L.*, a reação de transesterificação metálica foi investigada variando a relação molar de 3:1, 6:1,

9:1,12:1 e 15:1. Foi observado um aumento na conversão do triglicerídeo em éster metílico até a relação 12:1, porém para uma relação de molar de 15:1 a separação da glicerina mostrou-se mais difícil, com diminuição do rendimento, pois parte do glicerol ficou dispersa no biodiesel. Sendo que, os melhores resultados obtidos foram na relação molar 9:1 e 12:1, para a relação abaixo de 6:1 a conversão foi incompleta. No entanto, ao relacionarmos os experimentos Freedmann *et al* e Enciner *et. al.*, observamos que a melhor relação álcool:óleo para que se possa obter um rendimento satisfatório está na faixa de 6:1 a 12:1, podendo-se chegar a 15:1, dependendo da característica da oleaginosa.⁶¹

3.4.3 Efeito do Tempo de Reação

A reação de transesterificação é muito rápida, pois a conversão de ésteres é próxima do valor máximo com apenas 5-10 min. de reação e estabiliza após 20-30 min. Ma *et al.* em seus trabalhos, estudaram o efeito do tempo de reação no processo de transesterificação, metílica do sebo de boi. Utilizando razão molar 6:1, na temperatura 65 °C e NaOH e NaOMe como catalisador nas concentrações 0,3 e 0,5%.

No primeiro minuto de reação mostrava-se muito lenta devido à mistura do metanol com o sebo, procedendo mais rapidamente nos 5 min. posteriores, alcançando o máximo de conversão em 15 min. de reação. Porém uma pequena quantidade de ésteres metílicos continuou a ser formadas até 38 min. depois do início da reação quando houve uma estagnação na taxa de conversão.⁶⁰

Já Freedman *et. al*, ao investigarem a relação do tempo de reação com o aumento na taxa de conversão, no processo de transesterificação metílica no óleo de amendoim, algodão, girassol e soja, utilizando a razão molar álcool/óleo de 6:1, e 0,5% de metóxido de sódio como catalisador à temperatura de 60° C. Esses constataram uma conversão de aproximadamente 80%, tanto para o óleo de girassol quanto para o óleo de soja, no primeiro minuto de reação. Após 1 h houve uma conversão entre 93 e 98% para todos os quatro óleos. Concluindo que uma hora de reação seria tempo suficiente para se obter um alto rendimento.⁶⁹

3.4.4 Efeito da Temperatura na Reação

A reação de transesterificação pode ocorrer sob diferentes temperaturas dependendo do tipo de óleo a ser utilizado e geralmente na alcoólise alcalina a temperatura utilizada é próxima ao ponto de ebulição do álcool empregado. Para a transesterificação do óleo refinado com metanol com razão molar álcool/óleo de 6:1 e 1% de NaOH de catalisado, foram feitos estudos sob três temperaturas diferentes. Após 6 min. de reação as conversões do triglicerídeo em éster metílico foram de 94, 87 e 64% para as temperaturas de 60, 45 e 32 °C, respectivamente. Porém, após 1h de reação os percentuais de conversões mantiveram-se constantes para as temperaturas de 60 e 45 °C, com pequena queda no percentual de conversões na temperatura correspondente a 32 °C.⁵⁸

Estudos recentes mostraram que para se obter um co-produto de boa qualidade e com isto reduzir os custos de produção, é aconselhável que o processo seja realizado em baixas temperaturas, de modo a não comprometer o rendimento final. O glicerol pode oxidar ou degradar termicamente sob altas temperaturas, formando dióis ou ácidos que podem contribuir para a instabilidade do mesmo.⁷⁵ Infelizmente, ainda são poucos os estudos relativos à qualidade do glicerol produzido durante a reação de transesterificação apresentados na literatura, a maioria dos autores utilizam temperaturas 55, 60, 65 e 70 °C sem levar em conta a influência da temperatura na qualidade do co-produto produzido.⁷⁶

No entanto estudos mais recentes demonstram que para se obter um co-produto de boa qualidade, a glicerina, é aconselhado que o processo de produção do biodiesel seja realizado em baixas temperaturas.⁷⁵

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

De acordo com o objetivo proposto para o trabalho, iniciou-se os estudos investigando o comportamento da reação de produção de biodiesel utilizando diferentes proporções de óleos de soja e mamona na mistura e catálise alcalina convencional.

A produção de biodiesel etílico de mamona apresenta diferenças significativas em relação ao produzido com metanol. Um dos principais fatores associados a maior dificuldade de produção de biodiesel etílico é o aumento de sua solubilidade em etanol quando comparado ao metanol. Mesmo se tratando do estudo de produção de biodiesel utilizando misturas de óleos, este fator deve ser de fundamental importância no processo de produção do biodiesel.

4.1 Transesterificação utilizando Misturas de Óleos

Em estudos desenvolvidos no laboratório KOLBE para produção de biodiesel etílico de mamona foi observado que a neutralização do catalisador com ácido sulfúrico facilitava a separação entre as fases e fornecia um co-produto de melhor qualidade. Assim, a produção do biodiesel etílico mamona:soja foi desenvolvida com base nesta metodologia.

Para isso, foram realizadas reações utilizando uma proporção de 50:50 que correspondeu a 50 g de ambos os óleos de mamona e soja, na razão molar álcool:óleo de 6:1, 1% em massa de NaOH em relação a massa de óleo como catalisador, a temperatura de 60 °C, durante 1h de reação.

Estes estudos visavam determinar o tempo de reação, o tempo de decantação e a qualidade dos produtos formados.

Após a neutralização a mistura reacional foi colocada em funil de decantação para a separação das fases, sendo o sal e o solvente removido de ambas as fases, após a separação. Os resultados obtidos estão apresentados na **Tabela 3**.

Tabela 3: Rendimento da reação transesterificação dos óleos mamona:soja na proporção 50:50.

Exp.	Biodiesel (g)	Biodiesel (%)	Glicerol (g)	Glicerol (%)	Na ₂ SO ₄ (g)	Na ₂ SO ₄ (%)
I	83,54	77,8	3,45	33,7	1,02	57,4
II	82,89	77,2	3,89	38,0	0,87	48,9
III	87,38	81,4	4,11	40,2	0,93	52,3
Teórico	107,29	100	10,13	100	1,78	100

Para estas condições de reação e tratamento observamos um tempo de decantação, para a separação das fases (ésteres graxos e glicerol) de 24 horas. A mistura reacional apresentava aspecto trifásico, **Figura 4** e apenas uma pequena parte da glicerina esperada foi obtida com qualidade considerável.

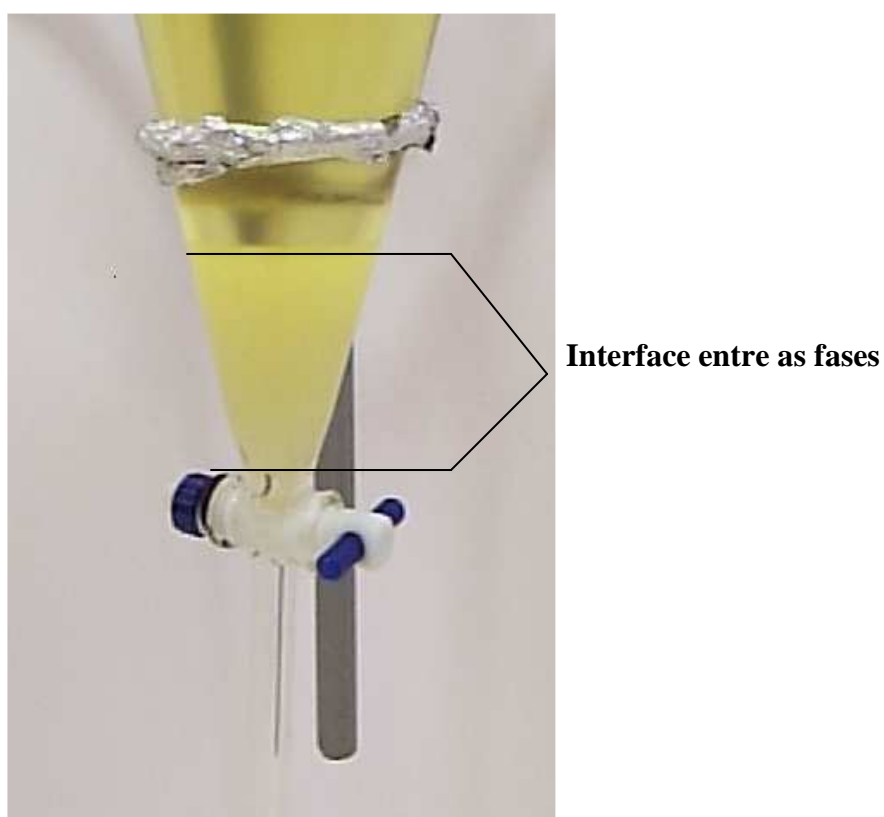


Figura 4: Processo de decantação da mistura reacional, evidenciado o aspecto trifásico da mistura biodiesel mamona:soja, 50:50 e co-produtos.

Acredita-se que, a composição do sistema trifásico era: a fase superior, menos densa composta de ésteres etílicos (biodiesel), ácido graxo livre e etanol; a fase intermediária, composta por uma mistura de sal, mono-, di- e triglicerídeos, ésteres etílicos, ácidos graxos livres, sabão, biodiesel e etanol e a fase inferior composta por glicerol e etanol.

A existência do aspecto trifásico da reação é atribuída a uma característica própria da mistura. O óleo de mamona, devido à presença do grupamento hidroxila no carbono 12 da cadeia graxa, propicia um aumento na solubilidade em relação ao glicerol, dificultando a separação entre as fases, principalmente em etanol, que atua como um co-solvente, deste sistema.

Esse aumento da solubilidade gera uma dificuldade na separação entre as fases e diminuição dos rendimentos. Isto pode ser observado nos dados da **Tabela 3**, onde a massa de ésteres obtida, tomando como base o experimento III, o qual apresentou o maior rendimento, foi inferior a massa teórica de ésteres graxos esperada que é de 107,29 g, assim como o rendimento de glicerol de 10,13 g e de sal 1,78 g. A diferença de massa observada de aproximadamente 19,91 g para o biodiesel, 6,02 g para o glicerol e 0,85 g para o sal, corresponde a 26,78 g da massa da fase intermediária que não foi possível eliminar.

Além disso, a formação de sabão é outro fator que aumenta a formação desta fase intermediária diminuindo o rendimento do biodiesel, devido à neutralização do ácido graxo livre, pois parte do catalisador é consumido na formação do mesmo.

Utilizando a mesma proporção de óleos e condições de reação, foi estudado o tempo de reação.

De acordo com Ma, *et.al*⁵⁸ e Fukuda, *et. al.*,⁵⁹ quando se emprega catálise básica o tempo médio de reação observado, determinado por acompanhamento cromatográfico, foi de 30 min. para aproximadamente 90% de conversão a ésteres metílicos e um tempo final de 60 min. para a conversão total.

O acompanhamento da reação por cromatografia de camada delgada, mostrou que, após uma hora de reação ainda haviam sinais característicos de mono- e diglicerídeos, além de um concentração significativa de ácido graxo livre indicando que a conversão não fora completa, o que pode ser observado nas **Figuras 5**.

Assim, o tempo de reação foi aumentado em 30 min. e a reação monitorada por CCD. Este acréscimo de 30 min. foi suficiente para a conversão total aparente.

Desta forma, para todos os demais estudos foi estipulado um tempo de reação de 1 h e 30 min. Atribui-se o aumento no tempo de reação à potência do equipamento utilizado para manter a agitação do meio reacional. A literatura nos mostra que para termos conversão completa no tempo de 30 min. em 1 h, seria necessário pelo menos o dobro de rpm (aproximadamente 300 rpm) utilizada nesse trabalho.^{21,29,32,33,35,50.}

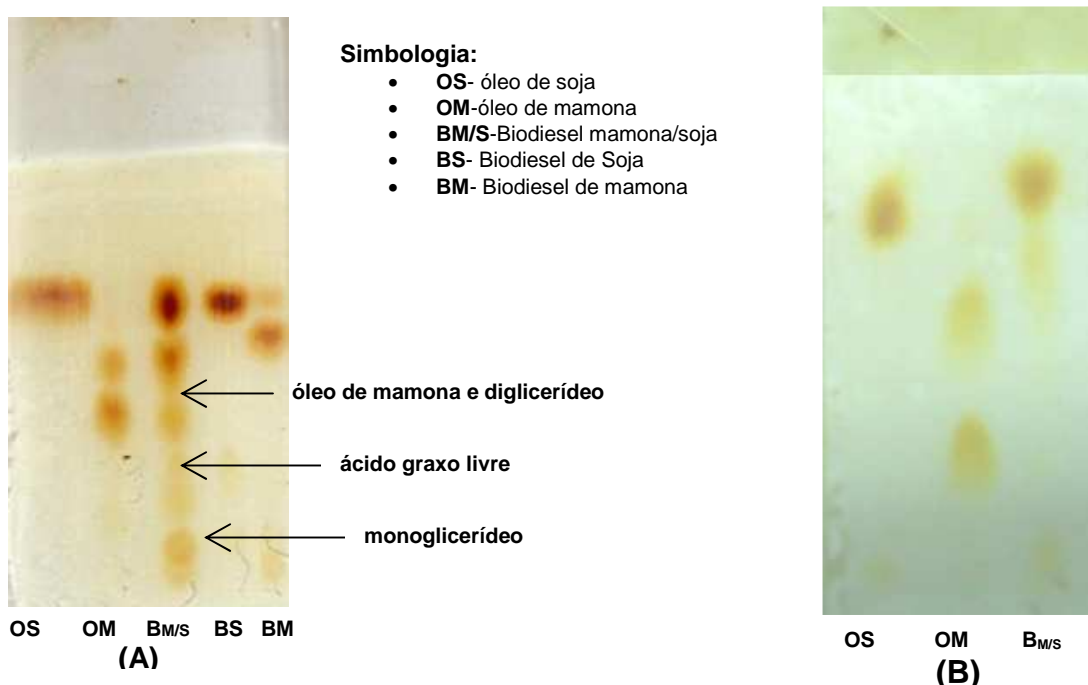


Figura 5: (A) Placa cromatográfica da reação de transesterificação, tempo de 1 h de reação. (B) Placa cromatográfica da reação de transesterificação, tempo de 1 h e 30 min. Eluente: hexano-acetato de etila 80:20, revelada em cuba de iodo, conforme Método A.

Com a caracterização do comportamento da reação, três tratamentos distintos foram testados, a fim de aumentar o rendimento, eliminar a fase intermediária e reduzir o tempo da separação entre as fases. A **Tabela 4**, mostra de forma quantitativa os resultados obtidos, após a execução dos tratamentos A, B e C para a reação de transesterificação mamona:soja 50:50, de acordo com o fluxograma abaixo, **Figura 6**.

Tabela 4: Resultados obtidos na reação de transesterificação de misturas de óleo de soja e óleo de mamona (50:50), em função dos tratamentos A, B e C, durante 1 h e 30 min. de reação, a temperatura de 60 °C, na relação álcool:óleo 6:1, com 1% de catalisador em relação a massa de óleo.

Métodos de Tratamento	Massa de Biodiesel (g)	Massa de Glicerol (g)	Massa de Na ₂ SO ₄ (g)
A	101,40	1,57	1,0
B	86,89	1,32	1,25
C	86,03	2,23	0,21
Massa teórica	107,24	10,13	1,78

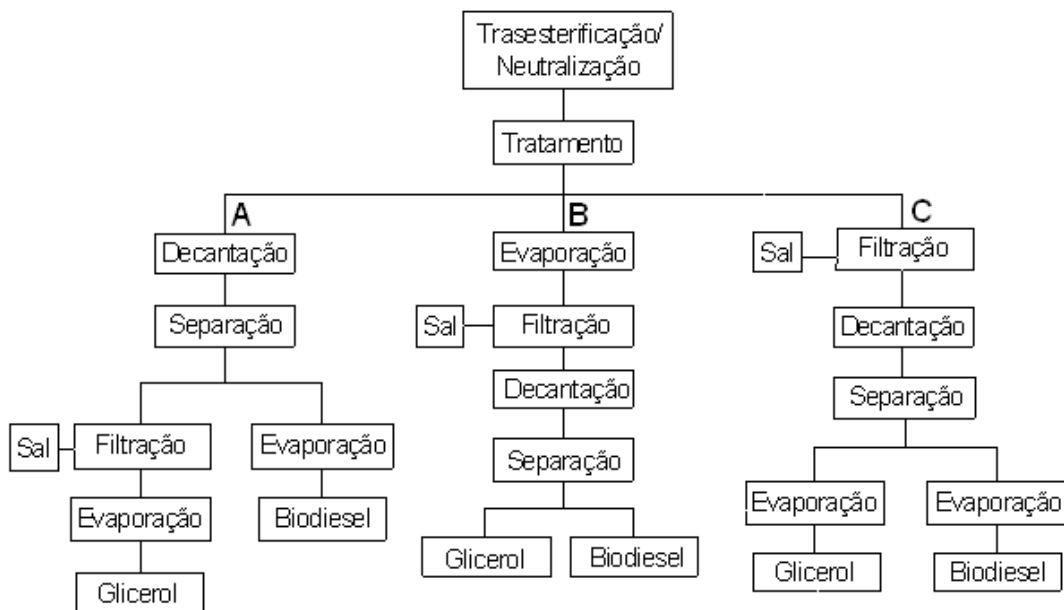


Figura 6: Fluxograma das metodologias de tratamento adotadas para a reação 50:50.

Os resultados obtidos com os tratamentos A, B e C estão apresentados na **Tabela 4**. Observou-se um aumento no tempo de decantação entre as fases para os Tratamentos A e C de 24 horas para 48 horas, isto ocorreu devido ao excesso de etanol no meio reacional, facilitando assim, a inteiração entre os meios. Fato este

que não se observa no Tratamento B, que inicia o processo com a evaporação do etanol, tendo um tempo de decantação entre as fases de 24 horas. O Tratamento A, mostrou um aumento significativo no rendimento se comparado aos Tratamentos B e C, levando-nos a adotar o Tratamento A nos estudos posteriores.

4.2 Estudo na Variação da Proporção entre os Óleos de Mamona:Soja na Reação de Transesterificação

A variação na proporção do óleo de mamona em relação ao óleo de soja foi investigada na faixa de 10 a 90%. Para todos os experimentos, o tempo de reação foi de 1h e 30min. e a temperatura de 60 °C. O tratamento adotado para todos os experimentos foi o tratamento A, descrito no item 4.1 acima. Os dados de rendimentos obtidos são mostrados na **Tabela 5**.

Tabela 5: Dados de rendimentos observados para a variação da proporção entre os óleos de mamona e soja, onde os mesmos apresentam viscosidade cinemática de 145,93 mm²/s e 28,49 mm²/s respectivamente. Durante 1 h e 30 min. de reação, a temperatura de 60 °C, na relação álcool:óleo 6:1, com 1% de catalisador em relação a massa de óleo, utilizando a Método A de tratamento.

Composição da Mistura Mamona/Soja	Massa em (g) de Biodiesel	Rendimento do Biodiesel em (%)	Massa em (g) de Glicerol	Rendimento do Glicerol em (%)	Viscosidade Cinemática Teórica do óleo mm ² /s	Viscosidade Cinemática Teórica do biodiesel mm ² /s	Nº de Fases	Reações com Decantação em 24 hs
10:90	75,2	68,5	19,4	190,0	39,68	5,63	3	sim
20:80	97,8	89,6	5,7	55,8	51,00	6,49	3	sim
30:70	98,3	90,5	7,6	74,4	62,42	7,36	2	sim
40:60	94,5	87,5	5,5	53,8	73,91	8,23	3	sim
50:50	101,40	94,4	1,57	15,3	85,63	9,14	3	sim
60:40	99,1	92,8	8,5	83,25	97,44	10,04	2	sim
70:30	73,3	69,1	35,6	348,6	109,37	10,95	3	não
80:20	81,5	77,2	13,4	131,2	121,42	11,87	2	sim
90:10	87,5	83,4	21,3	208,6	133,60	12,80	3	não

Com a variação na proporção do óleo de mamona em relação ao óleo de soja observou-se diferentes comportamentos da mistura reacional, em relação a tempo de decantação e número de fases formadas na decantação.

Após análise do comportamento de cada reação concluiu-se que, às proporções que apresentavam os melhores resultados foram 30:70, 60:40 e 80:20.

Sendo que, os fatores que influenciaram diretamente na formação da fase intermediária foram a quantidade de ricinoleato de etila, a quantidade de sabão formado quando o catalisador é parcialmente consumido pelo ácido graxo livre existente no óleo e a quantidade de etanol no meio reacional após o processo de transesterificação e neutralização.

4.3 Determinação da Viscosidade

Para as proporções de óleos que apresentaram os melhores rendimentos de biodiesel, aspecto bifásico e tempo de decantação entre as fases de 24 horas, a viscosidade do biodiesel foi investigada. Este parâmetro é de grande importância para o bom funcionamento dos motores do ciclo diesel. Os dados de viscosidade obtidos para os respectivos óleos e o biodiesel de suas misturas são apresentados na **Tabela 6**.

Os resultados obtidos mostraram a proporção 30:70 como a mais viável, por apresentar o valor de viscosidade mais próximo ao estabelecido pela ANP (3,0-6,0 mm²/s). Esta alta viscosidade está diretamente relacionada a quantidade de ricinoleato de etila presente na mistura. Quanto menor a quantidade de ricinoleato de etila na mistura de ésteres, menor será a sua viscosidade, assim a quantidade máxima de óleo de mamona presente na mistura não deve exceder a 30%. Nas proporções 80:20 e 60:40, onde a quantidade de ricinoleato de etila compõem mais de 50% da mistura, os valores encontrados são superiores a faixa de valores para a viscosidade estabelecida pela ANP.

Tabela 6: Determinação da viscosidade para o biodiesel etílico formado por diferentes proporções de óleo de mamona:soja e o biodiesel de suas misturas, a temperatura de 40 °C.

Matéria-Prima	Mamona	Soja	Biodiesel 30:70	Biodiesel 60:40	Biodiesel 80:20
Viscosidade teórica do óleo	293,4	28,49	62,42	97,44	121,42
Viscosidade experimental do óleo	145,93	28,49	41,33	86,43	115,25
Viscosidade teórica do biodiesel	13,75	4,78	7,36	10,04	11,87
Após processo de transesterificação	-	-	10,10	11,35	12,47
Após processo de esterificação	-	-	6,12	7,27	8,14

4.4 Otimização do Processo de Produção do Biodiesel

4.4.1 Tratamento da Reação

Determinada a proporção entre os óleos que fornecem um biodiesel de menor viscosidade, foram propostos três novos tratamentos para a reação, a fim de otimizar a produção do biodiesel etílico mamona:soja (30:70), **Figura 7**.

No meio reacional, o etanol atua como co-solvente, aspecto este, que dificulta consideravelmente a separação entre as fases durante o processo de decantação, pois favorece a solubilização do glicerol no biodiesel.

Assim, nesta etapa do processo, foi avaliada a influência da retirada dos diferentes percentuais de etanol do meio reacional até sua retirada total, nas diferentes etapas do processo de produção do biodiesel.

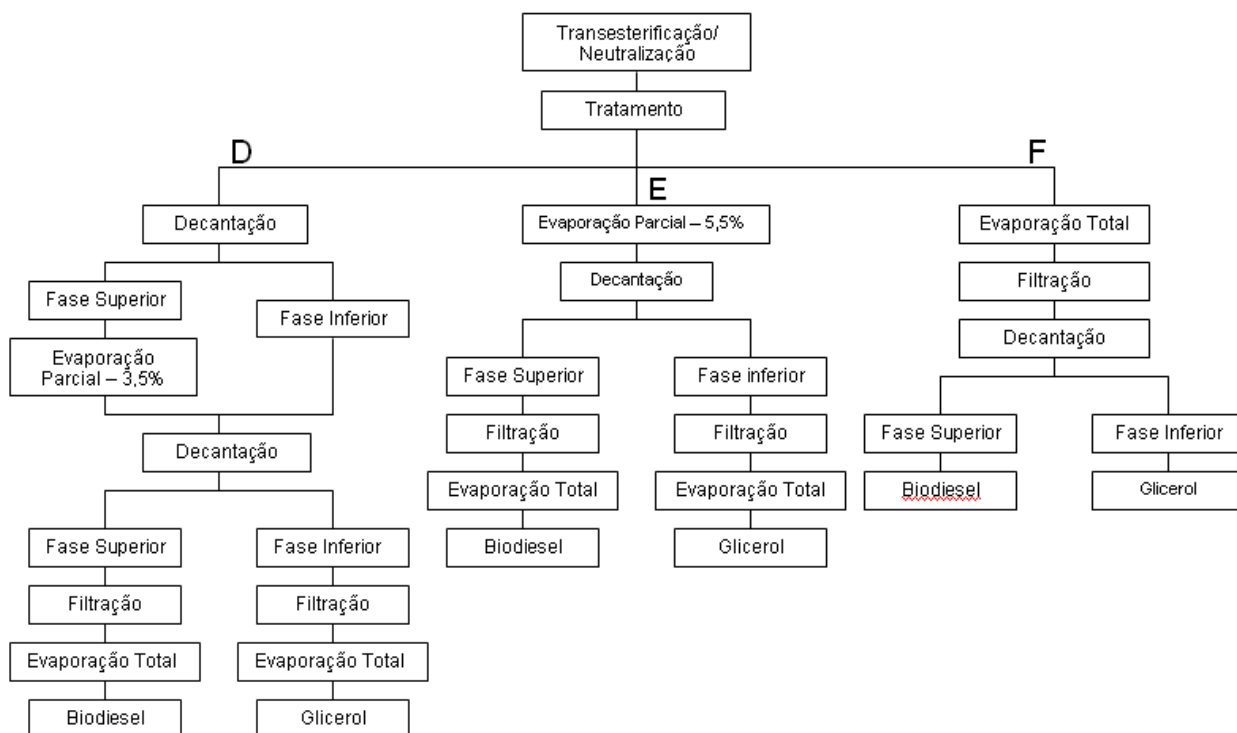


Figura 7: Fluxograma das metodologias de tratamento adotadas para a reação 30:70.

A **Tabela 7**, mostra de forma quantitativa os resultados obtidos, após a execução dos tratamentos D, E e F para a reação de transesterificação mamona:soja 30:70.

Tabela 7: Resultados obtidos na reação de transesterificação de misturas de óleo de soja e óleo de mamona em função dos tratamentos D, E e F. Durante 1 h e 30 min de reação, a temperatura de 60 °C, na relação álcool:óleo 6:1, com 1% de catalisador em relação a massa de óleo.

Métodos de Tratamento	Massa Biodiesel (g)	Rendimento Biodiesel (%)	Massa Glicerol (g)	Rendimento Glicerol (%)	Massa Na ₂ SO ₄ (g)	Rendimento Na ₂ SO ₄ (%)
D	81,13	74,86	12,21	117,90	2,95	166,14
E	107,34	98,92	1,32	12,74	1,55	87,29
F	105,45	97,18	8,78	85,74	1,72	96,86

A retirada parcial de álcool resultou numa melhor separação, porém alguns aspectos desfavoráveis foram observados. No tratamento D apesar de o tempo de decantação ter se mantido em 24 horas, este envolveu muitas etapas, o que

acarretou em grande perda de amostra durante sua manipulação. No tratamento E apesar de quase não ter havido perda de amostra, a separação do sal do glicerol foi muito difícil levando a um baixo rendimento de glicerol.

No Tratamento F onde todo o etanol do sistema foi retirado, com posterior filtração, a separação entre as fases foi quase que imediata, sendo o tempo de decantação de 30 min. Embora aparentemente todo o glicerol já houvera sido decantado, o sistema reacional foi deixado para decantar por mais 23h e 30 min., porém não foi observado aumento aparente na massa de glicerol.

Assim, de acordo com a **Tabela 7**, concluiu-se que, o tratamento mais adequado para a reação transesterificação e neutralização para a produção do Biodiesel etílico mamona/soja, na proporção 30:70, foi o Tratamento F. Pois com a retirada total de álcool eliminou-se, o co-solvente da mistura responsável pela interação entre as superfícies de contato de ambos os meios glicerol e biodiesel, eliminando assim, a fase intermediária citada em experimentos anteriores, obtendo-se um tempo de 30 min. para a separação das fases.

4.4.2 Efeito da variação do catalisador e relação álcool:óleo

Outros aspectos importantes a serem investigado para o aprimoramento da metodologia de produção do biodiesel etílico mamona/soja são o efeito da concentração do catalisador e a variação da razão molar álcool:óleo na reação de transesterificação. A concentração do catalisador foi variada de 1,0 a 2,0% e a razão molar álcool:óleo foi de 6:1 e 9:1. Os resultados obtidos estão apresentados na

Tabela 8.

Tabela 8: Dados de rendimentos obtidos na reação de produção de biodiesel etílico, considerando a variação da concentração do catalisador e a razão:molar álcool:óleo, a temperatura de 60°C e um tempo de reação de 1,5 h.

Exp.	Catalisador (%)	Razão:Molar (álcool:TG)	Rendimento (%)			IA (mg KOHg ¹)	AG (%)
			Biodiesel	Glicerina	Na ₂ SO ₄		
1	1,0	6:1	94,87	76,86	92,47	11,34	5,70
2	1,5	6:1	90,71	102,45	104,19	15,04	7,56
3	2,0	6:1	92,45	50,41	56,88	18,98	9,54
4	1,0	9:1	92,75	92,22	125,02	12,28	6,17
5	1,5	9:1	93,15	64,31	105,31	15,90	7,99
6	2,0	9:1	93,69	51,37	69,27	18,62	9,37

De acordo com os dados apresentados na **Tabela 8**, observou-se que a variação da razão molar álcool/óleo ou da concentração do catalisador não altera significativamente o rendimento de biodiesel, no entanto observa-se um aumento significativo no índice de acidez.

Quando a concentração foi de 1% o tempo de decantação observado foi de 30 minutos para ambas as razões molares de álcool:óleo. Porém para a maior razão molar a dificuldade na separação da glicerina do sal aumentou.

Com 1,5% de catalisador observou-se o aumento no tempo de decantação de 30 min. para 24 horas quando a razão molar álcool:óleo foi de 9:1. O aumento da concentração de catalisador associado ao aumento na quantidade de etanol, propicia uma maior formação de sabão, levando à interação entre as fases, aumentando o tempo de decantação.

Com 2,0% de catalisador o tempo de decantação foi de 24 horas independente da razão molar, porém houve formação do sistema trifásico. A maior quantidade de sabão formado no meio levou aos maiores valores de índice de acidez observado quando da neutralização do catalisador.

Assim, de acordo com os dados da **Tabela 8**, observou-se que o aumento na concentração do catalisador favoreceu a reação de saponificação. Esse resultado deve ser esperado, pois a presença de uma maior quantidade de base aumenta a formação de sabão. Porém, a formação de sabão foi praticamente insensível ao aumento da razão molar álcool:óleo, como pode ser observado pelo valores de IA.

4.4.3 Esterificação de Ácidos Graxos Livres no Biodiesel

A fim de reduzir o índice de acidez do biodiesel foi realizada a esterificação com etanol via catálise ácida. A metodologia para a esterificação foi realizada de acordo com Martin, *et al.*⁷³ Após a esterificação a mistura reacional foi colocada em funil de decantação, lavada por duas vezes com carbonato de sódio, e, por mais quatro vezes com água destilada para a remoção total do catalisador. A fase orgânica foi separada e foi adicionado sulfato de magnésio para remoção da umidade. A **Tabela 9**, mostra os resultados obtidos na esterificação do biodiesel, considerando a variação do catalisador ácido e a razão molar álcool:ácido graxo.

Tabela 9 : Influência da razão molar álcool:AG e da concentração de catalisador na redução do índice de acidez. Durante 1 h de reação, a temperatura de 60 °C.

Exp	Catalisador H ₂ SO ₄ (%)	Razão:Molar (álcool:AG)	IA ₀ (mg KOH g ⁻¹)	IA _f (mg KOH g ⁻¹)
1	5	80:1 60:1	11,34	6,35 7,09
2	10	80:1 60:1	12,28	5,96 7,01
3	5	80:1 60:1	15,04	7,52 9,65
4	10	80:1 60:1	15,90	4,98 5,71
5	5	80:1 60:1	18,98	6,24 6,69
6	10	80:1 60:1	18,62	6,71 8,16

Podemos observar que em relação à proporção de álcool 60:1 e 80:1, a relação 80:1 consegue reduzir mais eficientemente o índice de acidez, que a relação 60:1, durante o processo de esterificação no tempo de 1 hora. Pois o aumento, na quantidade de etanol no meio reacional desloca o equilíbrio químico para a formação dos produtos. A concentração do catalisador ácido em 10% também foi mais eficiente na redução do IA.

Como os valores de IA, mesmo após a esterificação permaneceram muito acima do valor estabelecido pela ANP, foi avaliado o efeito do tempo de esterificação na redução do mesmo. A razão molar álcool:óleo foi de 80:1 e a concentração de catalisador ácido foi de 10% em relação a massa de ácidos graxos no biodiesel. Variou-se o tempo de reacional entre 1 - 4 h e o IA foi determinado. Os dados obtidos estão apresentados na **Tabela 10**.

Tabela 10: Avaliação da redução do Índice de Acidez, (mg KOH g^{-1}), na esterificação em função do tempo de reação.

Massa de Biodiesel Esterificada Inicial (g)	AG (%)	IA ₀	IA _f t _r = 1 h	IA _f t _r = 2 h	IA _f t _r = 3 h	IA _f t _r = 4h	Glicerina Total t _r = 4h
84,24	6,61	13,15	7,89	5,10	3,41	1,44	0,354

t_r = tempo de reação

Apesar de ter sido observado uma redução significativa no índice de acidez, para um tempo de 4 horas, esta não foi suficiente para que estes resultados se enquadrassem nos valores estabelecidos pela ANP ($0,5 \text{ mg KOH}^{-1}$).

Estes resultados levaram-nos a testar também, o processo de transesterificação por catálise ácida, a fim de comparar qual catalisador propiciaria um biodiesel etílico mamona:soja 30:70 de melhor qualidade, baseado na literatura vigente. Com isto, os estudos voltados ao processo de transesterificação catalisado com 5% de H_2SO_4 , na razão AG:álcool 15:1, nas temperaturas de 60 e 100 °C, durante 3 horas foram iniciados (**Tabela 11**).

Tabela 11: Avaliação da redução do Índice de Acidez, (mg KOH g^{-1}) por meio da reação de transesterificação catalisada por H_2SO_4 .

Exp.	Temp. (°C)	IA ₀	AG%	IA _f t _r = 1 h	IA _f t _r = 2 h	IA _f t _r = 3 h	Glicerina Total t _r = 3 h
1	60	1,7	0,8551	1,6	1,4	1,3	0,983
2	100	1,7	0,8551	1,4	1,1	0,7	0,258

t_r = tempo de reação

Observou-se que o experimento 1 obteve um índice de acidez semelhante ao índice de acidez obtido pelo processo de esterificação (**Tabela 10**). Atribuí-se este resultado a baixa temperatura do processo, sendo necessário um tempo maior de reação para que, a conversão fosse completada a temperatura de 60 °C.

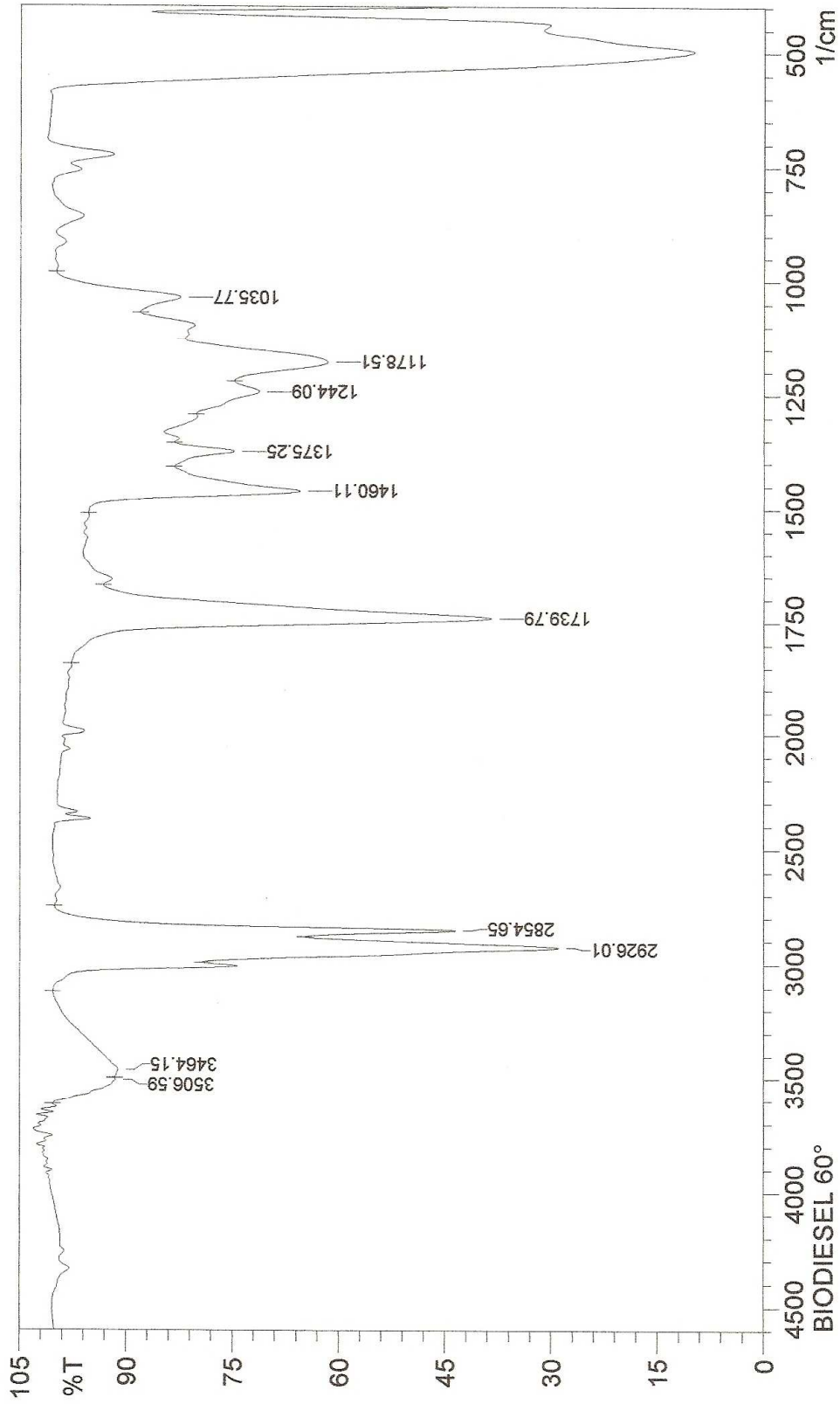
No experimento 2 observou-se uma considerável redução no índice de acidez, assim como, um percentual mássico máximo de Glicerina total dentro dos

valores estipulados pela ANP (0,25 %). O que nos leva a concluir que nesse processo a temperatura de reação é um fator importante e que o experimento 2 apresentou os melhores resultados.

4.5 Caracterização do Biodiesel

O biodiesel etílico obtido da mistura de óleos de mamona e soja foi inicialmente caracterizado por espectroscopia de infravermelho. No espectro de IV, **Figura 8**, foram observados os seguintes sinais: estiramento assimétrico em $3506,59\text{ cm}^{-1}$ referente à ligação OH do ricinoleato de etila; estiramento assimétrico em $1739,79\text{ cm}^{-1}$ referente a carbonila de éster, em $1178,51\text{ cm}^{-1}$ o estiramento assimétrico relativo a ligação C-O-C do éster e em $1035,77\text{ cm}^{-1}$ estiramento assimétrico C-O acoplado a ligação C-C adjacente.

SHIMADZU



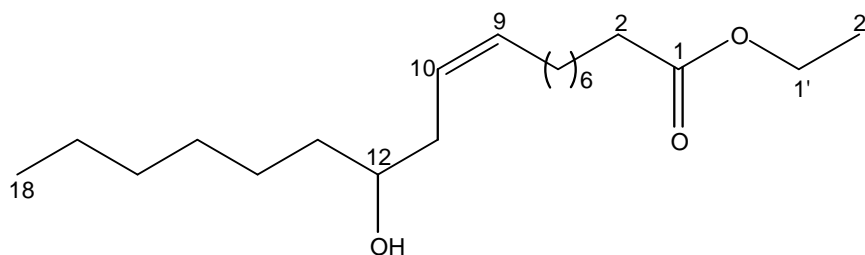
Date/Time: 24/6/2009 10:33:43
User: IRPrestige-21

No. of Scans;
Resolution;
Apodization;

Comment:
BIODIESEL 60°

Figura 8: Espectro de Infravermelho para o biodiesel etílico de mamona:soja (30:70).

A designação dos sinais nos espectros de RMN de ^1H e ^{13}C foi realizada considerando a cadeia ricinoleica, por apresentar como diferencial, em relação as demais cadeias graxas que compõe o biodiesel, a presença de um grupamento hidroxila no carbono 12 da cadeia e a numeração utilizada foi a da estrutura abaixo.



Na caracterização por ressonância magnética de ^1H , **Figura 9**, observou-se no espectro dois multipletos em 5,4-5,2 ppm relativos aos dois hidrogênios vinílicos H9 e H10, um quarteto em 4,05 ppm relativo aos hidrogênios da etila. Observou-se também um multipeto em 3,6 ppm referente ao hidrogênio da hidroxila e um triplete, em 2,2 ppm relativo aos hidrogênios α -carbonila. Os hidrogênios da cadeia graxa apresentaram-se como um multipeto em 1,25 ppm e os hidrogênios terminais como um triplete em 0,9 ppm.

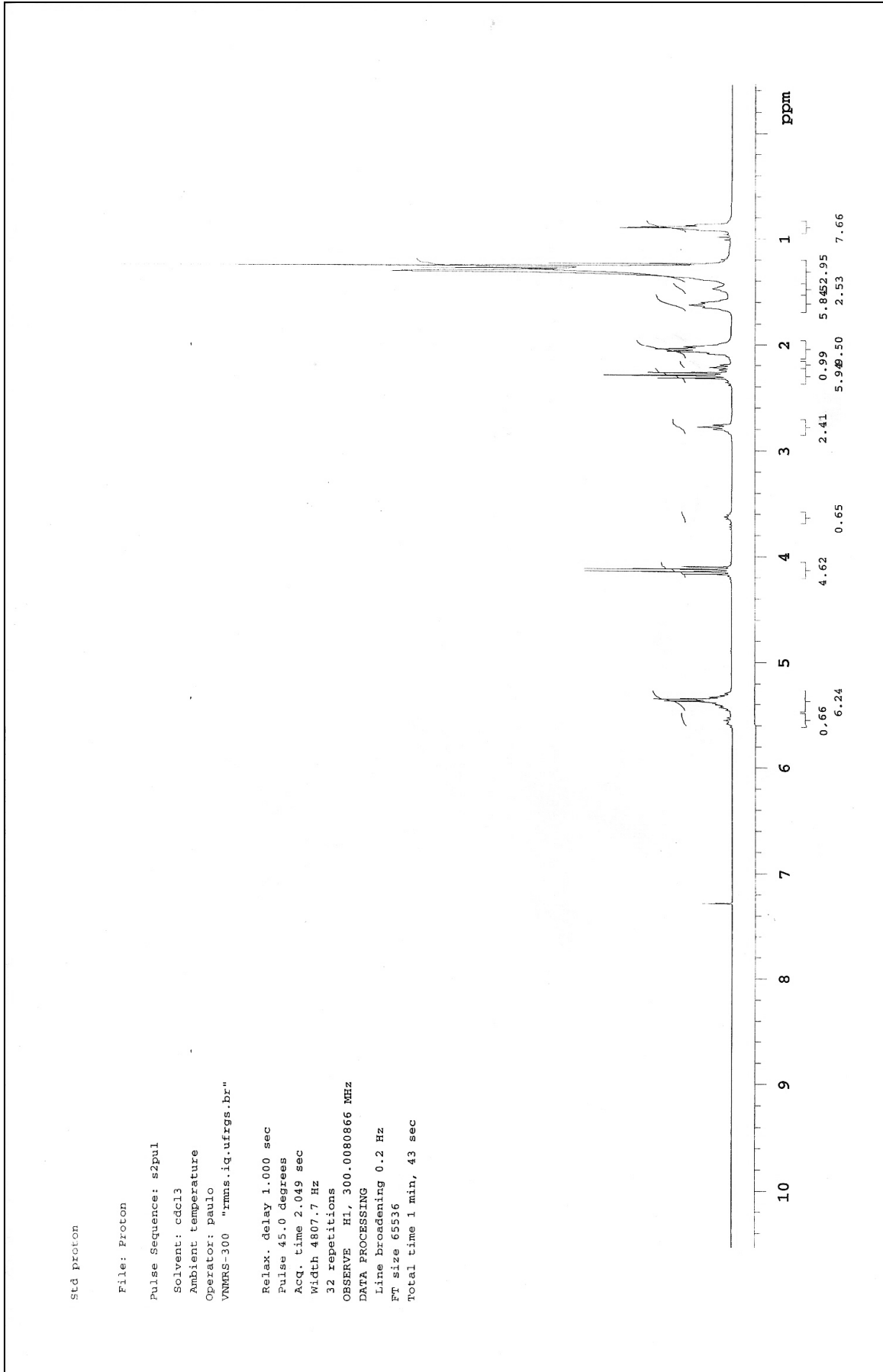


Figura 9: Espectro de RMN-¹H do biodiesel etílico de mistura de óleo de mamona:soja (30:70).

No espectro de ^{13}C , **Figura 10**, observa-se o sinal referente a carbonila do éster em 175 ppm, em 130 ppm e em 126 ppm encontram-se respectivamente os carbonos vinílicos C10 e C9. Em 70 ppm o C12 ligado a hidroxila da cadeia ricinoleica, em 60 ppm o C(1') da etila e em 14 ppm C(2') e C18, referentes ao CH_3 da etila e da cadeia graxa.

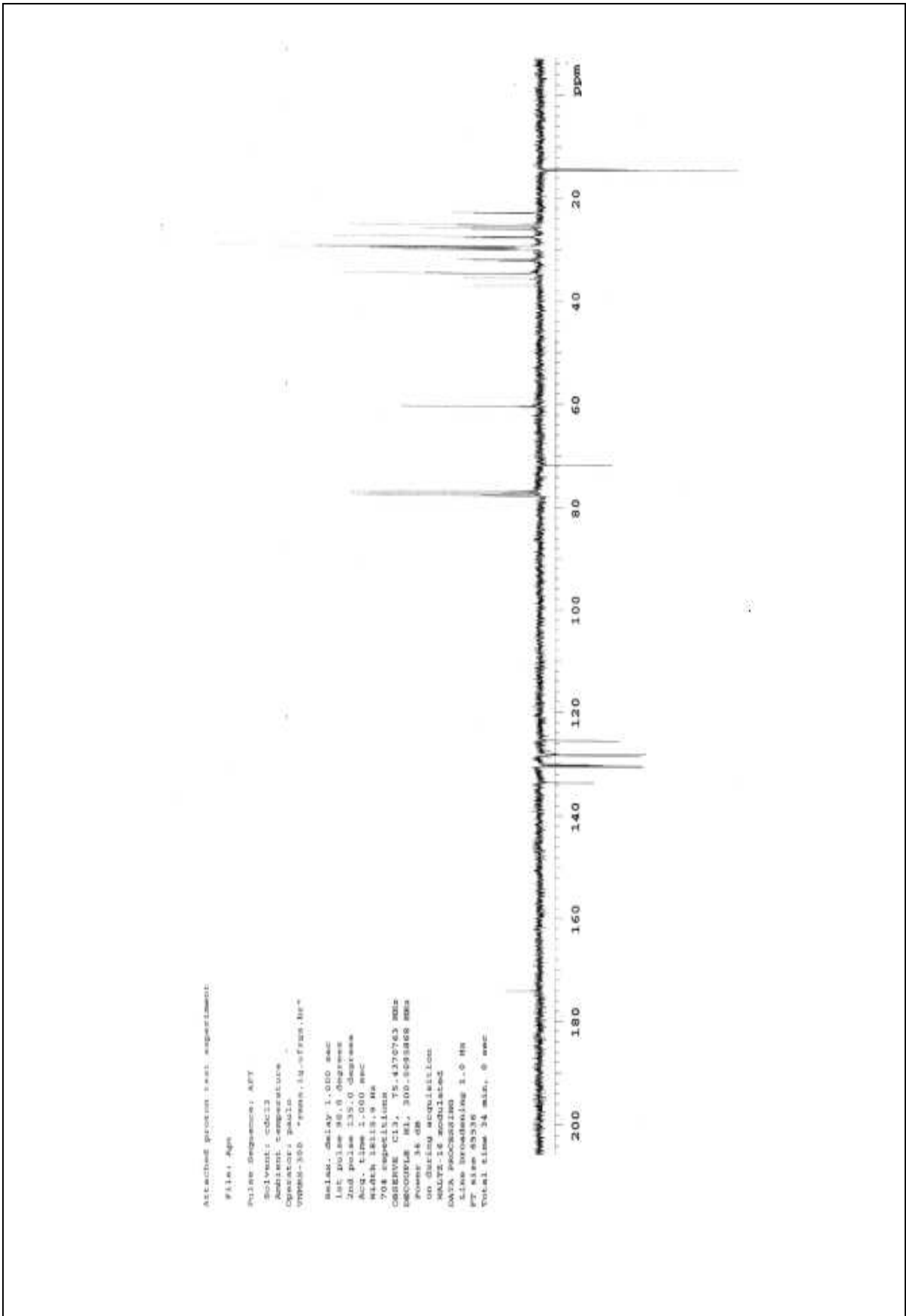


Figura 10: Espectro de RMN-¹³C APT do biodiesel etílico de mistura de óleo de mamona:soja (30:70).

A determinação da composição dos principais ésteres etílicos do biodiesel da mistura mamona:soja 30:70 foi determinado por cromatografia gasosa. Na **Figura 11** o cromatograma mostra o tempo de retenção e o percentual dos principais ésteres graxos encontrados na amostra. Estes dados foram confirmados através do estudo comparativo aos padrões comerciais, quando disponíveis.

Ao se analisar os percentuais de ésteres, oriunda do óleo de mamona que compõem 30% da mistura, observa-se um percentual de 27,42% de ricinoleato de etila, consistente com o percentual presente no óleo de mamona, cujo principal constituinte é o ácido ricinoleico com um percentual de 89,54 % (Anexo A).

Os demais componentes principais da mistura apresentaram os seguintes percentuais: 7,53% de palmitato de etila, 3,19% de estearato de etila, 15,24% de oleato de etila, 39,61% de linoleato de etila e 5,58% de linolenato de etila, que juntos perfazem 71,15% da composição total da mistura de óleos. Os demais ésteres, não quantificados apresentaram um percentual total de 1,43%. Assim, observou-se que os resultados obtidos estão coerentes e dentro do esperado com os dados constantes na literatura.

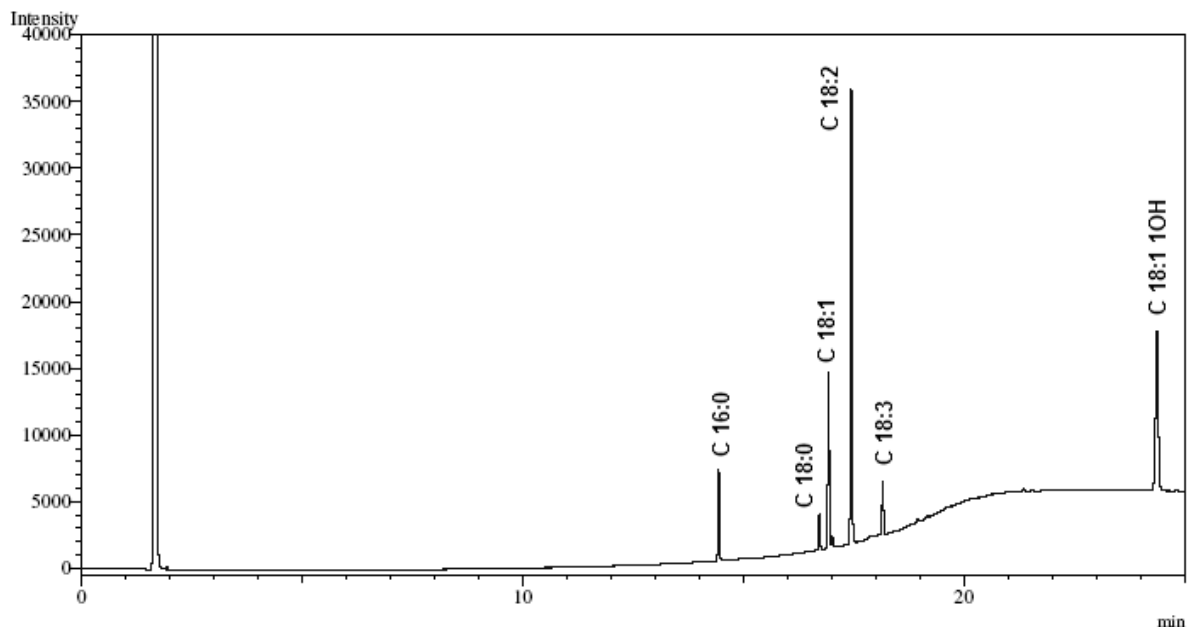


Figura 11: Cromatografia gasosa do biodiesel etílico de mistura de óleo de mamona:soja (30:70).

5 CONCLUSÕES

A metodologia de transesterificação/neutralização utilizada na produção do biodiesel etílico de mamona, quando aplicada a produção de biodiesel etílico utilizando misturas de óleos de mamona e soja, mostrou que pode ser utilizada, pois alcança bons valores de rendimentos de biodiesel, porém com comportamento diferenciado quanto a separação dependendo da proporção da mistura. O índice de acidez permanece fora das normas estabelecidas pela ANP (0,5 mg KOH/ g amostra), mesmo após a esterificação dos ácidos graxos livres.

Dentre as proporções estudadas, a proporção 30:70 representa o limite máximo que pode ser usada para obtenção de biodiesel com valor de viscosidade dentro das normas da ANP (3,0 a 6,0 mm²/s).

Quanto a glicerina total, está fora das normas da ANP (0,25 % em massa). Assim para que o biodiesel de mistura possa ser utilizado deve-se diminuir o IA e a Glicerina total, para que este possa adequar-se as normas da ANP.

Para a diminuição no teor de glicerina, outras metodologias também poderão ser testadas, como por exemplo, a centrifugação.

Para a transesterificação catalisada por ácido, os melhores resultados foram obtidos a uma temperatura de 100 °C, na razão:molar (álcool: TG) 30:1 e um tempo de reação de 3h. A glicerina total está dentro das normas da ANP, o IA (0,7 mg KOH/ g amostra) ficou próximo do valor estabelecido pela norma da ANP.

Assim, para a produção de biodiesel a partir de misturas de óleos de mamona e soja, a catálise ácida parece ser a mais indicada, necessitando, no entanto, reduzir o IA para adequação as normas da ANP.

6 MATERIAIS E MÉTODOS

6.1 Solventes, Reagentes e Materiais

Os solventes, reagentes e materiais utilizados durante todos os procedimentos experimentais foram: óleo de rícino medicinal (Importadora Química Delaware LTDA); óleo de soja (Soya, Leve e Diplomata), etanol anidro (Synth, p.a), hidróxido de sódio (Synth, p.a.) e ácido Sulfúrico (Synth, p.a), fenolftaleína (Synth, p.a), ácido periódico (Synth, p.a), iodeto de potássio (Vetec, p.a), tiosulfato de sódio (Vetec, p.a), ácido acético glacial (Synth, p.a), amido solúvel (Synth, p.a), clorofórmio (Synth, p.a), dicromato de potássio (Synth, p.a), ácido clorídrico (Synth, p.a), hidróxido de potássio (Synth, p.a), papel Indicador (Merck), papel Indicador ph Paper (Nahita), Hexano (Synth, p.a), Acetato de Etila (Synth, p.a) e Glicerina (Synth, p.a).

A vidraria necessária era composta por materiais de uso convencional, com: balões de uma e duas bocas, condensadores, unhas e suportes, bequers, pipetas, funis de separação, balões volumétricos, buretas, provetas graduadas, erlenmeyers, etc.

6.2 Instrumental

Utilizou-se placa de aquecimento e agitação magnética Mod. 501 (FISATOM) para as reações. Para evaporação do solvente foi utilizado evaporador rotatório Mod. 801A (FISATOM). Na filtração foi utilizado bomba de vácuo Mod. Te-0581(TECNAL).

6.3 Procedimentos

No processo de transesterificação foram utilizados 100 g da mistura de óleos em balão de 250 mL. A mistura foi aquecida a 60 °C, em banho de glicerina, mantendo-se a temperatura e a agitação constantes. A seguir foi adicionada, solução alcoólica, preparada pela dissolução de NaOH (1% relação a massa de óleo

utilizada) em 38,5 mL etanol (razão molar de 1:6 em relação ao óleo), mantendo-se a temperatura e a agitação constantes durante 1h e 30 min.

A reação foi então neutralizada estequiometricamente com H_2SO_4 durante 30 minutos, na mesma temperatura da reação. Após a neutralização, a mistura reacional foi colocada em funil de decantação para a separação das fases. A fase inferior foi filtrada à vácuo para a separação do sal da glicerina e a seguir o solvente foi removido em evaporador rotativo. Da fase superior, formada por biodiesel e solvente, foi removido o solvente em evaporador rotativo. Os experimentos foram realizados em triplicata.

6.3.1 Produção do Biodiesel mamona:soja

6.3.1.1 Determinação do Tempo de reação

O tempo de reação estipulado inicialmente foi baseado em dados da literatura e, estabelecido em 1 h. No entanto o acompanhamento por camada delgada mostrou que após este tempo sinais característicos de mono- e diglicerídeos além de uma concentração significativa de ácido graxo livre ainda estavam presentes, indicando que a conversão ainda não fora completa. Assim o tempo de reação foi aumentado para 1 h e 30 min, tempo após o qual foi observada uma conversão total aparente.

6.3.1.2 Variação da Proporção entre os Óleos de mamona:soja

A determinação da melhor proporção entre os óleos para a produção do biodiesel de mistura de mamona:soja, foi investigada utilizando um tempo de reação de 1 h e 30 min., 1,0 % de NaOH em relação a massa de óleos e uma razão molar óleo:álcool de 1:6. As misturas mamona:soja analisadas foram 10:90, 20:80, 30:70, 40:60, 50:50, 60:40, 70:30, 80:20 e 90:10.

Para todas as transesterificações foram utilizados 100 g da mistura de óleos nas proporções anteriormente citadas em um balão de 250 mL. A mistura foi colocada para aquecer até 60°C, em banho de glicerina, mantendo-se temperatura e

agitação constante. A seguir adicionou-se solução alcoólica, preparada pela dissolução de NaOH em etanol. A reação foi mantida a temperatura e agitação constantes durante 1 h e 30 min. A seguir a reação foi neutralizada estequiometricamente com H_2SO_4 durante 30 minutos a 60 °C.

Após a escolha da proporção 30:70, como sendo a mais promissora para o processo de produção do biodiesel etílico mamona:soja. O biodiesel resultante do processo de transesterificação sofreu tratamento de esterificação com catalisador ácido (H_2SO_4), utilizando-se de 20 a 30 g de amostra em balão de 100 mL ou 150 mL por 4 horas, a fim de redução a concentração de ácidos graxos livres no meio reacional. Com o término do tempo de reação, a mesma passou por processo de lavagem sofrendo de 4 a 8 lavagens, as duas primeiras com Na_2CO_3 e as restantes com H_2O até obtenção de pH 7. A remoção de umidade foi realizada colocando-se a amostra em erlemeyer de 150 mL utilizando 1 % do peso em massa da amostra de $MgSO_4$, como agente secante.

6.4 Tratamento da reação

6.4.1 Tratamento da reação exploratória 50:50

Tratamento A

Após a neutralização a mistura foi colocada em funil de decantação para a separação das fases. A seguir a fase inferior foi filtrada para a remoção do sal da glicerina e o solvente removido em rotaevaporador. Da fase superior foi removido o solvente em rotaevaporador.

Tratamento B

Após a neutralização o solvente foi removido em rotaevaporador e a mistura reacional foi filtrada para a remoção do sal. A seguir a mistura foi colocada em funil de decantação para a separação das fases.

Tratamento C

Após a neutralização o sal foi removido por filtração e a mistura foi colocada em funil de decantação para a separação das fases. Após a separação o solvente foi removido em rotaevaporador de ambas as fases.

6.4.2 Tratamento da reação 30:70

Tratamento D

Após a neutralização a mistura reacional foi colocada em funil de decantação para separação das fases. Após a separação o solvente foi removido de ambas as fases por meio de rotaevaporador e a fase superior foi novamente colocada em funil de decantação para separação. As fases foram separadas, filtradas para separação do sal e colocadas novamente no rotaevaporador para remoção e solvente residual.

Tratamento E

Após a neutralização o solvente foi removido em rotaevaporador e a mistura reacional colocada em funil de decantação para separação das fases. Ambas as fases foram filtradas para remoção do sal e novamente colocadas em rotaevaporador para remoção de solvente residual.

Tratamento F

Após a neutralização o solvente foi removido em rotaevaporador e a seguir filtrada para a remoção do sal. A seguir a mistura foi colocada em funil de decantação para a separação das fases.

6.5 Caracterização do Biodiesel Etílico Mamona:Soja

A caracterização físico-química do biodiesel mamona:soja, após os processos de transesterificação e esterificação foi realizada empregando os seguintes métodos:

(a) O índice de acidez foi determinado segundo metodologia descrita por Moretto e Fett.³¹ Todas as determinações foram realizadas em triplicata.

(b) Determinação da Glicerina Total baseado no método da AOCS 14-56, 1997, segundo a resolução nº 42 da ANP. Este padrão prescreve o método para a determinação de glicerina total e do teor de triglicerídeos em biodiesel de mamona, por volumetria, sendo este método aplicável para biodiesel proveniente de mamona. Para a determinação da glicerina total por esse método foi utilizada uma massa de amostra de 5g. Todas as demais quantidades de reagentes foram corrigidas em função da massa da amostra utilizada.

(c) A determinação do perfil graxo dos ésteres etílicos do biodiesel produzido foi realizada através de cromatografia gasosa. Foi utilizado um cromatógrafo Mod.GC-2010 (SHIMADZU) com injetor split/splitless, Detector: ionização de chama (FID); Injetor: SPL, 250 °C, injeção split 1:10, modo de velocidade linear, vazão gás H₂ 1 mL/min, volume de injeção 2 µL; Coluna: Rtx-wax (30 m x 0,25 mm x 0,25 µm); Temperatura do Forno: 80 °C por 1 min, seguido de rampa de 10 °C/min até 180 °C e a seguir rampa de 7 °C/min até 240 °C, com tempo total de análise de 30 min, Temperatura do Detector FID: 260 °C.

(d) A determinação da viscosidade cinemática foi realizada utilizando viscosímetro (CANNON-FENSKE), Tipo nº.10, capilar nº.100 Capilar Øi (mm) 0,63, Zona de medição mm²/s (cSt) valor de referência 3 bis 15. Foram utilizados aproximadamente 10 g de amostra em picnômetro devidamente aferido, para determinação da densidade da amostra. Após 5 mL da amostra foram colocados no viscosímetro, o qual estava totalmente imerso em banho de água a temperatura de 40°C, para início da cronometragem até faixa limite de cronometragem dos tempos.

(e) Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear: Os espectros de RMN ¹H e ¹³C foram obtidos em espectrômetro Varian VNMR-300, que opera na frequência de 300 MHz. Os deslocamentos químicos (δ) estão relacionados em ppm em relação ao padrão interno (TMS para os espectros de RMN ¹H e CDCl₃ para os espectros de RMN ¹³C).

(f) Espectroscopia de Infra-vermelho: O espectro de infra-vermelho foi obtido em espectrômetro SHIMADZU (IR-Prestige-21), em cela de NaCl usando CHCl_3 como solvente.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ¹ Hubbert, M. K. Degree of advancement of petroleum exploration in United States; National Geographic, V.51, nº 11, p.2207-2227, nov. **1967**.
- ² Disponível em: <<http://veja.abril.com.br/htm>>. Acesso em: Fev. 2009.
- ³ Schuchardt, U., Ribeiro, M.L., Gonçalves, A.R. A indústria petroquímica no próximo século: como substituir o petróleo como matéria-prima, Química Nova 24, 247-251, **2001**.
- ⁴ Miragaya, J.C.G. Biodiesel: Tendências no mundo e no Brasil, Informe Agropecuário, v.26, n.229, p.7-13, **2005**.
- ⁵ Resolução CNPE- Conselho Nacional de Política Energética Nº 2 , de 13.3.2008 – Diário Oficial da União 14.3.2008.
- ⁶ Tambascia, M.B.; Teixeira, J.P.F. Mamona: Determinação Quantitativa do Teor de óleo; Braganti, Campinas, 45 (1) :23-27, **1986**.
- ⁷ Meneghetti, S. M. P.; Meneghetti, M. R.; Wolf, C. R.; Silva, E. C.; Lima, G. E. S.; Silva, L. L.; Serra, T. M.; Cauduro, F.; Oliveira, L. G., Biodiesel from Castor Oil: A Comparison of Ethanolysis versus Methanolysis, Energy and Fuels, 20, **2006**, 2262.
- ⁸ Knothe, G.; Steidley, K., Kinematic viscosity of biodiesel fuel components and related compounds: Influence of compound structure and comparison to petrodiesel fuel components, Fuel (84) 1059-1065, **2005**.
- ⁹ Disponível em: <[http:// sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br/mamona/cultivodamamona_2ed/oleo.htm](http://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br/mamona/cultivodamamona_2ed/oleo.htm)>. Acesso em: 05 fev. 2009.
- ¹⁰ Revista Biodiesel: ed. Letra Boreal, nº 30, ISSN 1980-4008, julho **2008**.
- ¹¹ Resolução ANP Nº 7, DE 19.3.2008 – Diário Oficial da União 20.3.2008.
- ¹² Morón-Villarreyes J.A., Soldi, C., Amorim, A. M., Pizzolatti, M.G., Mendonça Jr, A. P. e D'Oca, M. G. M.; Diesel/biodiesel proportion for by-compression ignition engines; Fuel 86, **2007**, 1977.
- ¹³ Disponível em: <http://www.anp.br/gas_natural_e_biocombustivel.htm>. Acesso em: Jun. 2008.
- ¹⁴ Goldemberg, J.; Coelho, S.T.; Plínio, M.N.; Lucond, O. ; Ethanol learning curve-the Brazilian experience, Biomass and Bioenergy 26, 301–304, **2004**.
- ¹⁵ Disponível em: <<http://www.biodieselbr.com/noticias/biodiesel/experiencia-pro-alcool-reflete-pro-biodiese.htm>>. Acesso em: Dez 2008.
- ¹⁶ Prasad, R.; Srivastava, A.; Triglycerides-based diesel fuels, Renewable and Sustainable Energy Reviews 111-133, **2000**.
- ¹⁷ Parente, E.J.S.; Biodiesel: Uma Aventura Tecnológica num País Engraçado, Editora Unigráfica, 1º ed., Fortaleza, **2003**.

- ¹⁸ Disponível em: <<http://www.ambientebrasil.com.br//energia/artigos/biocombustivel.htm>>. Acesso em : Jan 2009.
- ¹⁹ Disponível em: <<http://www.mct.gov.br>>. Acesso em: Set 2008.
- ²⁰ Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/leg/legislacao.asp>>. Acesso em: Dez. 2008.
- ²¹ Dalai, A. K.; Issariyakul, T.; Kulkarni, M.G., Production of biodiesel from waste fryer grease using mixed methanol/ethanol system, *Fuel Processing Technology*; 88, **2007**, 429
- ²² Poder executivo Federal “Medida Provisória nº 214” , 2004. Diário Oficial da União de 5 de Novembro de 2004.
- ²³ Instrução Normativa Nº 01 de 05 de Julho de 2005. Ministério de Desenvolvimento Agrário. Disponível em: <<http://www.biodiesel.gov.br/docs/Minuta1.pdf>>. Acesso em: Abr 2009.
- ²⁴ Resolução Nº 42, Diário Oficial da União, 24 de Novembro de 2004.
- ²⁵ Suarez, P.A.Z., Pousa, G.P.A.G , Santos, A. L.F, History and policy of biodiesel in Brazil, *Energy Policy* 35, 5393–5398, **2007**.
- ²⁶ Disponível em: <www.mda.gov.br>. Acessado em: Mai. 2009.
- ²⁷ Instrução Normativa Nº 01 e 02 de 30 de setembro de 2005. Ministério de Desenvolvimento Agrário. Disponível em: <<http://www.biodiesel.gov.br>>. Acesso em: Abr 2009.
- ²⁸ Jaecker-Voirol A.; Montagne, X.; Durand I.; Hillion G. ; Delfort, B. ; Glycerin for New Biodiesel Formulation, *Rev. IFP*, Vol. 63, No. 4, pp. 395-404, **2008**.
- ²⁹ Zhang, Y.; Dubé, M.A.; Mclean, D.D .; Kates, M., Biodiesel production from waste cooking oil:1.Process design and technological assessment, *Bioresour- ce Technology* 89, 1-16, **2003**.
- ³⁰ Qiang Li, Wei Du, Dehua Liu, Perspectives of microbial oils for biodiesel production ; *Appl Microbiol Biotechnol* 80:749-756, **2008**.
- ³¹ Moretto, E; Fett, R.; Óleos e Gorduras Vegetais processamentos e análises; Editora da UFSC; 2º edição; Florianópolis-SC; **1989**.
- ³² Alamu, O.J., Waheed, M.A., Jekayinfa, S.O.; Effect os ethanol-palm kernel oil ratio on alkali-catalyzed biodiesel yield, *Fuel* (87) **2008**, 1529.
- ³³ Marchetti, J.M.; Miguel, V.U.; Errazu, A.F., Possible methods for biodiesel production; *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 11, 1300–1311, **2007**.
- ³⁴ Encinar, J. M.; González, J. F.; Rodríguez-Reinares, A. ; Biodiesel from Used Frying Oil. Variables Affecting the Yields and Characteristics of the Biodiesel; *Ind. Eng. Chem. Res* 44, 5491-5499, **2005**.

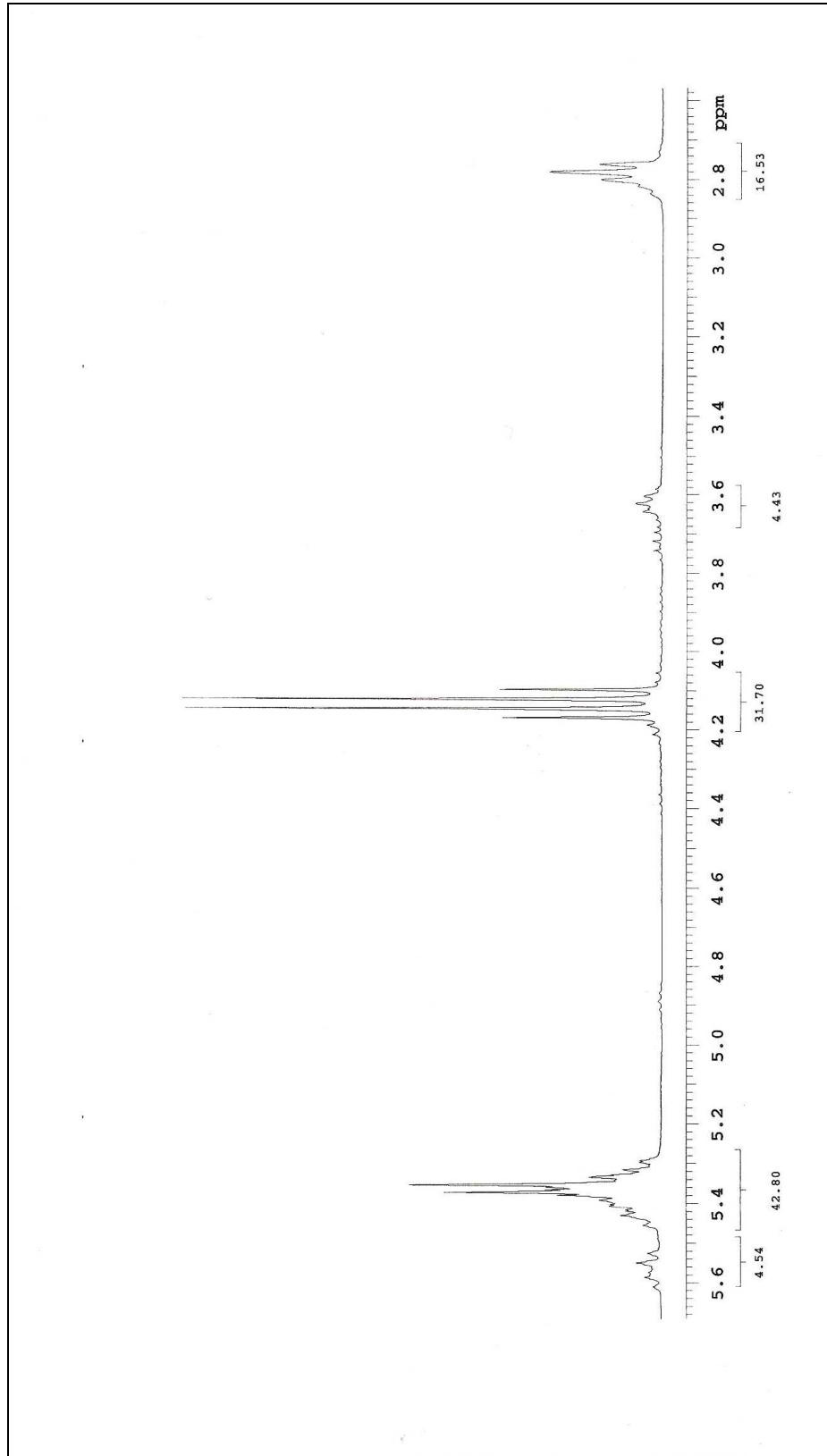
- ³⁵ Ferrari, R.A.; Oliveira, V.S.; Scabio, A., Biodiesel de soja: taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físico-química e consumo em gerador de energia, Química Nova (28), 19-23, **2005**.
- ³⁶ Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, Plano Nacional de Agroenergia, 2006-2011, pág. 56, Brasília, **2005**.
- ³⁷ Disponível em: <www.cnpa.embrapa.br/produtos/mamona/index.html>. Acesso em: Fev. 2009.
- ³⁸ Disponível em: <http://www.biodieselbr.com/plantas/mamona/estudos_mamonabiodiesel>. Acessado em: Mai. 2009.
- ³⁹ Decreto nº 6.047, de 22 de fevereiro de 2007. Presidência da República Casa Civil. Disponível em: <<https://www.planalto.gov.br/htm>>. Acesso em: Mar. 2009.
- ⁴⁰ Disponível em: <www.integracao.gov.br/programas/desenvolvimentoregional>. Acesso em: Fev. 2009.
- ⁴¹ Nappo, M., A Indústria de óleos vegetais e o Biodiesel no Brasil, 1º Simpósio Brasil-Alemanha sobre Biocombustíveis, São Paulo, **2004**.
- ⁴² Disponível em : <<http://www.biodieselbr.com>>. Acesso em: Mai **2007**.
- ⁴³ Azevedo, D. M. P.; Lima, E. F., O agronegócio da mamona no Brasil, Embrapa Algodão, Campina Grande- PB, **2001**. 305p.
- ⁴⁴ Savy Filho, A.; Melhoramento da mamona. In: BORÉM, A. Melhoramento de espécies cultivadas. Viçosa: UFV, **1999**. p. 385-485.
- ⁴⁵ Amorim-Neto, M. S.; Araújo, A. E.; Beltrão, N. E.; Clima e Solo. In: O Agronegócio da Mamona no Brasil. Brasília : Embrapa Informação Tecnológica, p. 63-76., **2001**.
- ⁴⁶ Beltrão, N. E.; Crescimento e Desenvolvimento da mamoneira: *Ricinus communis* L, Embrapa Comunicado Técnico, Campina Grande/ PB, Janeiro, **2003**.
- ⁴⁷ Silva, S. D. A.; Casagrande JR., J. G., Scivittaro, W. B., Sistemas de Produção: A cultura da Mamona no Rio Grande do Sul, Embrapa, ISSN1676-7683, págs 17, 18 , 21; mar, **2007**.
- ⁴⁸ Azevedo, D. M .P.; Beltrão, N.E.; Batista, F.A.S.; Lima, E. F; Arranjo de fileiras no consórcio mamona/milho, Campina Grande, Embrapa Algodão, 21p. 1997.
- ⁴⁹ Baily, A. E., Aceites y grasas industriales, Editorial Reverté, Barcelona, **1944**.
- ⁵⁰ Conceição, M.M. et al, Thermoanalytical characterization of castor oil biodiesel, Renewable and Sustainable Energy Reviews (11) 964-975, 2007.
- ⁵¹ Gonçalves, M. F.; Evangelista, F. R.; Potencialidades da Mamona como Matéria-prima para a Produção de Biodiesel no Nordeste do Brasil. In: III CONGRESSO BRASILEIRO DE MAMONA ENERGIA RICINOQUÍMICA, Salvador, 2008. Disponível em: < <http://www.cnpa.embrapa.br/produtos/mamona/publicacoes/cbm3/trabalhos/biodiesel/bd%2001.pdf>>. Acesso em: Mai **2009**.

- ⁵² Barbieri, R. L.; Stumpf, E. R. T., *Origem e Evolução de Plantas Cultivadas*, Editores Técnicos, Embrapa Informação Tecnológica Brasília, DF, 1^o edição, **2008**.
- ⁵³ Disponível em: <<http://www.cnpso.embrapa.br>>. Acesso em: Mai 2009.
- ⁵⁴ Graham, P.H.; Vance, C.P. Legumes: importance and constraints to greater use, *Plant Physiology*, Minneapolis, v.131, p.872-877, **2003**.
- ⁵⁵ Disponível em: <www.rastreabilidade.ufpr.br>. Acesso em: Mar 2009.
- ⁵⁶ Ciabotti, S.; Barcellos, M. F. P.; Mandarino, J. M. G.; Tarone, A. G., *Avaliações Químicas e Bioquímicas dos Grãos, Extratos e Tofus de Soja Comum e de Soja Livre de Lipoxigenase*, Ciênc. agrotec., Lavras, v. 30, n. 5, p. 920-929, set./out., **2006**.
- ⁵⁷ Shay E.G., Diesel fuel from vegetable oil: status and opportunities, *Biomass Bioenergy* 4(4):227–42, **1993**.
- ⁵⁸ Ma, F.; Hanna, M.A., [Biodiesel production: a review](#), *Bioresource Technology* 70, **1999**, 1.
- ⁵⁹ Fukuda, H.; Kondo, A.; Noda, H., Biodiesel fuel production by transesterification of oils, *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 92, **2001**, 405.
- ⁶⁰ Naik, A.N.; Meher, L.C.; Sagar, D.V., [Technical aspects of biodiesel production by transesterification - a review](#), *Renewable & Sustainable Energy Reviews* 10, **2006**, 248.
- ⁶¹ Enciner JM, Gonzalez JF, Rodriguez JJ, Tejedor A. Biodiesels fuel from vegetable oils: transesterification of *Cynara cardunculus* L. oils with ethanol, *Energy Fuels*, 16:443–50, **2002**.
- ⁶² Solomons, T.W.G; *Química Orgânica*, vol.1, Editora LTC, 6^o ed, Rio de Janeiro/RJ, **1996**.
- ⁶³ Suarez, P.A.Z.; Meneghetti, S.M.P.; Meneghetti, M.R.; Wolf, C.R., Transformação de triglicérides em combustíveis, materiais poliméricos e insumos químicos: Algumas aplicações da catálise na oleoquímica, *Química Nova*, Vol. 30, No. 3, 667-676, **2007**.
- ⁶⁴ Freedmann, B.; Butterfield, R.O.; Pryde, E.H., Transesterification kinetics of soybean oil. *J. A. Oil, Chem. Soc.* (63), 1375-1380, **1986**.
- ⁶⁵ Schwab, A.W.; Bagby, M.O.; Freedman, B., Preparation and properties of diesel fuels from vegetable oils, *Fuel* (66) 1372-1378, **1987**.
- ⁶⁶ Vicente, G.; Martinez, M.; Aracil, J., Integrated biodiesel production: a comparison of different homogeneous catalysts systems, *Bioresource Technology*, 92, 297-305, **2004**.
- ⁶⁷ Van Gerpen, J.; Shanks, B.; Pruszko, R., Biodiesel Production Technology, NREL/SR-510-36244, July **2004**.
- ⁶⁸ Geise, R., Biodiesel's Bright Future Deserves Equality, *Render Mag.* 31: 16–17, **2002**.
- ⁶⁹ Freedman, B., Pryde, E.H., Mounts, T.L., Variables affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetable oils, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 61(10), 1638-1643, **1984**.
- ⁷⁰ Mittelbach, M.; Koncar, M., Method for the Preparation of Fatty Acid Alkyl Esters, U.S.Patent 5,849,939, **1998**.

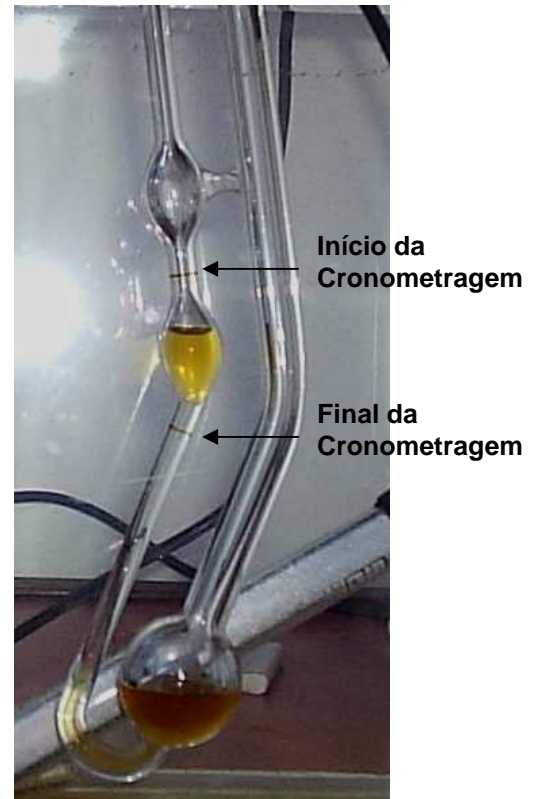
- ⁷¹ Haas, M.J., Scott, K.M., Alleman, T.L., and McCormick, R.L., Engine Performance of Biodiesel Fuel Prepared from Soybean Soapstock: A High Quality Renewable Fuel Produced from a Waste Feedstock, *Energy Fuels* 15: 1207–1212, **2001**.
- ⁷² Mittelbach, M.; Enzelsberger, H., Transesterification of Heated Rapeseed Oil for Extending Diesel Fuel, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 76: 545–550, **1999**.
- ⁷³ Martín, M.A.; Berrios, M., Siles J., Martín, A., A kinetic study of the esterification of free fatty acids (FFA) in sunflower oil, *Fuel* (86) 2383–2388, **2007**.
- ⁷⁴ Tomasevic A.V, Marinkovic S.S, Methanolysis of used frying oils, *Fuel Process Technol*; 81:1–6, **2003**.
- ⁷⁵ Disponível em: <<http://www.biodieselmagazine.com>>. Acesso em: Mar. 2009.
- ⁷⁶ Sarin, R.; Sharma, M.; Sinharay, S.; Malhotra, R. K.; Jatropha–Palm biodiesel blends: An optimum mix for Asia, *Fuel* (86)1365–1371, **2007**.
- ⁷⁷ Goodrum, J.W.; Geller, D.P., Influence of fatty acid methyl esters from hydroxylated vegetable oils on diesel fuel lubricity, *Bioresource Technology* (96), 851-855, **2005**.

APÊNDICE 1:

Ampliação da região dos hidrogênios vinílico e do grupo CH₂ da etila biodiesel 30:70.



APÊNDICE 2: Sistema de determinação da viscosidade. 30:70.



ANEXOS

ANEXO 1: CÁLCULOS UTILIZADOS NA DISSERTAÇÃO

A) Reação de Transesterificação

1 Determinação da Massa Molar do Biodiesel etílico Mamona:Soja

Para a determinação da massa molar do Biodiesel Etílico mamona:soja foi utilizado dados do perfil graxo de ambos os óleos, de acordo com a Tabela 1.

Tabela 1 – Perfil graxo de ésteres etílicos de óleos vegetais (Fonte: Goodrum e Geller, 2005).

Triglicerídeo	Nome	Peso Molecular	Óleo de soja	Óleo de mamona
C14:0	<i>Ácido Mirístico</i>	228,371	0,56	nd
	<i>Miristato de etila</i>	256,431		
C14:1	<i>Ácido Miristoleico</i>	226,361	0,18	nd
	<i>Miristoleato de etila</i>	254,415		
C16:0	<i>Ácido Palmítico</i>	256,428	14,17	0,86
	<i>Palmitato de etila</i>	284,482		
C16:1	<i>Ácido Palmitoleico</i>	254,415	1,27	nd
	<i>Palmitoleato de etila</i>	282,469		
C16:2	<i>Ácido Hexadecadienóico</i>	252,399	0,24	nd
	<i>Hexadecanato de etila</i>	280,453		
C18:0	<i>Ácido Esteárico</i>	284,481	5,19	1,01
	<i>Estearato de etila</i>	312,535		
C18:0, 2OH	<i>Ácido Densipólico</i>	316,484	nd	0,70
	<i>Densipoleato de etila</i>	344,538		
C18:1	<i>Ácido Oléico</i>	282,465	48,20	2,63
	<i>Oletato de etila</i>	310,519		
C18:1, 1OH	<i>Ácido Ricinoleico</i>	298,461	nd	89,54
	<i>Ricinoleato de etila</i>	326,515		
C18:2	<i>Ácido Linoleico</i>	280,450	22,19	4,10
	<i>Linoleato de etila</i>	308,504		
C18:3	<i>Ácido Linolenico</i>	278,434	1,45	0,36
	<i>Linolenato de etila</i>	306,488		
C18:4	<i>Ácido Octadecatetraenoico</i>	276,421	nd	0,29
	<i>Octadecatetraenato de etila</i>	304,475		
C20:0	<i>Ácido Araquídico</i>	312,539	0,28	0,16
	<i>Araquídato de Etila</i>	340,593		
C20:1	<i>Ácido Eicosenoico</i>	310,523	nd	0,35
	<i>Eicosenato de Etila</i>	338,577		

Para a determinação tanto da massa molar do biodiesel de mamona quanto da massa molar do biodiesel de soja foi utilizado Regra de Kay:

$$M_{\text{Biodiesel}} = \frac{1}{\frac{\% \text{ molar do éster}}{\text{Pesomolar do éster}} + \frac{\% \text{ molar do éster}}{\text{Pesomolar do éster}} \dots \frac{\% \text{ molar do éster}}{\text{Pesomolar do éster}}}$$

$$\eta_{\text{mamona}} = \frac{m}{MM}$$

$$\eta_{\text{soja}} = \frac{m}{MM}$$

$$\chi_{\text{mamona}} = \frac{\eta_{\text{mamona}}}{\eta_{\text{mamona}} + \eta_{\text{soja}}}$$

$$\chi_{\text{soja}} = \frac{\eta_{\text{soja}}}{\eta_{\text{mamona}} + \eta_{\text{soja}}}$$

$$M = \chi_{\text{mamona}} \cdot MM_{\text{Biodieselmamona}} + \chi_{\text{soja}} \cdot MM_{\text{Biodieselsoja}}$$

2 Determinação da Quantidade de Etanol Utilizado na Transesterificação

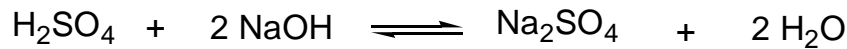
1 mol da mistura de óleos 30/70 + 6 mol de etanol \leftrightarrow 3 mol de biodiesel + 1 mol de Glicerol

Massa Molar da Mistura de Óleos Mamona/Soja----- 6 moles de $\text{H}_3\text{CH}_2\text{OH}$

100 g da Mistura de Óleos Mamona/soja----- Massa de $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$

$$\text{Volume } \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} = \frac{\text{Massa de } \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}}{\text{Densidade do } \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}}$$

3 Determinação da Quantidade de Ácido Utilizado na Neutralização



1 mol da Massa Molar do H_2SO_4 ----- 2 moles Massa Molar do NaOH

Massa molar de H_2SO_4 para a Neutralização----- Massa (g) de Catalisador Utilizada

$$\text{Volume } \text{H}_2\text{SO}_4 = \frac{\text{Massa molar de } \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ para a Neutralização}}{\text{Densidade do } \text{H}_2\text{SO}_4}$$

4 Determinação do Porcentual de Conversão de Biodiesel Etílico Mamona/Soja

1 mol da mistura de óleos 30/70 + 6 mol de etanol \leftrightarrow 3 mol de biodiesel + 1 mol de Glicerol

899,3307 g/mol

276,41 g/mol

975,51 g/mol

92,09 g/mol

a- Cálculo do Percentual em Conversão de Biodiesel

1 mol da mistura de óleos----- 3 moles de biodiesel

100 g da mistura de óleos----- Massa Teórica do Biodiesel

$$\text{Rendimento} = \frac{\text{Massa do biodiesel obtida}}{\text{Massa Teórica do Biodiesel}} \cdot 100\%$$

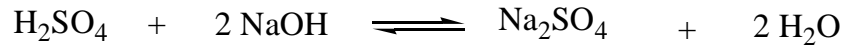
b- Cálculo do Percentual em Conversão de Glicerol

1 mol da mistura de óleos----- 1 mol de glicerol

100 g da mistura de óleos----- Massa Teórica do Glicerol

$$\text{Rendimento} = \frac{\text{Massa do glicerol obtida}}{\text{Massa Teórica do Glicerol}} \cdot 100\%$$

c- Cálculo do Percentual de Sal (Na_2SO_4) obtido no na neutralização



2 moles de NaOH -----1 mol de Na_2SO_4

Massa (g)de Catalisador Utilizada----- Massa Teórica do Sal

$$\text{Rendimento} = \frac{\text{Massa do sal obtida}}{\text{Massa Teórica do Sal}} \cdot 100\%$$

B) Determinação da Acidez do Biodiesel

1 - Determinação do Percentual de Ácido Graxo Livre

Simbologia:

$$\% \text{AG} = \text{IA} \cdot 0,503$$

% AG= ácido graxo livre

IA = índice de acidez

0,503 = Fator de correção

2 - Determinação do Percentual de Massa de Ácido Graxo Livre

Simbologia:

$$\% \text{AG} \Leftrightarrow m_{\text{AG}} = \frac{\% \text{AG} \cdot m}{100}$$

% AG = ácido graxo livre

m = massa de biodiesel

m_{AG} = massa de ácido graxo livre

Simbologia: η_{AG} = número de mol do ácido graxo livre m_{AG} = massa de ácido graxo livre ρ_{mAG} = massa específica do *Ácido Ricinoleico*

$$\eta_{AG} = \frac{m_{AG}}{\rho_{AG}}$$

C) Reação de Esterificação**1 Volume de Etanol utilizado na esterificação****Simbologia**

$$\eta_{álcool} = 80 \cdot \eta_{AG}$$

 $d_{álcool}$ = densidade do álcool

$$m_{álcool} = 46 \cdot \eta_{AG}$$

46 = massa específica do etanol

$$V_{álcool} = \frac{m_{álcool}}{\rho_{álcool}}$$

2 Volume de catalisador (H_2SO_4) utilizado na esterificação**Simbologia**

$$m_{ácido} = 0,10 \cdot m_{AG}$$

0,10 = percentual de ácido -10%

 $d_{ácido}$ = densidade do ácido sulfúrico

$$V_{ácido} = \frac{m_{ácido}}{\rho_{ácido}}$$

3 Determinação da Massa Molar da Mistura de Óleos mamona:soja

$$\eta_{mamona} = \frac{m}{MM}$$

$$\eta_{soja} = \frac{m}{MM}$$

$$\chi_{mamona} = \frac{\eta_{mamona}}{\eta_{mamona} + \eta_{soja}}$$

$$\chi_{soja} = \frac{\eta_{soja}}{\eta_{mamona} + \eta_{soja}}$$

$$M = \chi_{mamona} \cdot MM_{mamona} + \chi_{soja} \cdot MM_{soja}$$

D) Análise do Biodiesel

1 Determinação do Índice de Acidez

$$IA = \frac{V \cdot F \cdot 5,61}{P}$$

Onde:

V = Volume em mL de solução de hidróxido de sódio 0,1 mol/L gasto na titulação,

F = Valor em mol/L da solução de hidróxido de sódio após a padronização com Biftalato de Potássio,

P = massa em g da amostra,

5,61 = Fator de correção da solução de hidróxido de sódio 0,1 mol/L,

2 Determinação da Glicerina Total

$$\% gl = \frac{2071,8 \cdot (B - A) \cdot N}{P \cdot V}$$

Fator de correção: $p = mA \cdot 2$

Onde:

B- Volume gasto na titulação do branco

A- Volume gasto na titulação da amostra

P- Peso da amostra

V- Volume da amostra que reage com o ácido periódico

3 Determinação da Viscosidade:

$$v = K \cdot t \cdot d$$

Simbologia:

$v = vis\ cos\ idade$

$K = Constante\ de\ Referência$

$t = tempo(s)$

$d = densidade$

E) Determinação da Viscosidade Cinemática Teórica

Simbologia:

$Vc = viscosidade\ cinemática$

1) Óleo

$$\eta_{mamona} = \frac{m}{MM}$$

$$\eta_{soja} = \frac{m}{MM}$$

$$\chi_{mamona} = \frac{\eta_{mamona}}{\eta_{mamona} + \eta_{soja}}$$

$$\chi_{soja} = \frac{\eta_{soja}}{\eta_{mamona} + \eta_{soja}}$$

$$Vc = \chi_{mamona} \cdot Vc_{\acute{o}leodemamona} + \chi_{soja} \cdot Vc_{\acute{o}leodesoja}$$

2) Biodiesel

$$\eta_{mamona} = \frac{m}{MM}$$

$$\eta_{soja} = \frac{m}{MM}$$

$$\chi_{mamona} = \frac{\eta_{mamona}}{\eta_{mamona} + \eta_{soja}}$$

$$\chi_{soja} = \frac{\eta_{soja}}{\eta_{mamona} + \eta_{soja}}$$

$$Vc = \chi_{mamona} \cdot Vc_{Biodieselmamona} + \chi_{soja} \cdot Vc_{Biodieselsoja}$$

ANEXO 2: Valores de referência para caracterização do biodiesel segundo RESOLUÇÃO ANP Nº 7, DE 19.3.2008 - DOU 20.3.2008

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	LIMITE	MÉTODO		
			ABNT NBR	ASTM D	EN/ISO
Aspecto	-	LII (1)	-	-	-
Massa específica a 20° C	kg/m ³	850-900	7148 14065	1298 4052	EN ISO 3675 - EN ISO 12185
Viscosidade Cinemática a 40°C	mm ² /s	3,0-6,0	10441	445	EN ISO 3104
Teor de Água, máx. (2)	mg/kg	500	-	6304	EN ISO 12937
Contaminação Total, máx.	mg/kg	24	-	-	EN ISO 12662
Ponto de fulgor, mín. (3)	°C	100,0	14598	93 -	EN ISO 3679
Teor de éster, mín	% massa	96,5	15342 (4) (5)	-	EN 14103
Resíduo de carbono (6)	% massa	0,050	-	4530	-
Cinzas sulfatadas, máx.	% massa	0,020	6294	874	EN ISO 3987
Enxofre total, máx.	mg/kg	50	- -	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 de Cetano (7)	-	Anotar	-	613 6890 (8)	EN ISO 5165
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx.	°C	19 (9)	14747	6371	EN 116
Índice de acidez, máx.	mg KOH/g	0,50	14448 -	664 -	- EN 14104 (10)
Glicerol livre, máx.	% massa	0,02	15341 (5) - -	6584 (10) -	- EN 14105 (10) EN 14106 (10)

Glicerol total, máx.	% massa	0,25	15344 (5) -	6584 (10) -	- EN 14105 (10)
Mono, di, triacilglicerol (7)	% massa	Anotar	15342 (5) 15344 (5)	6584 (10)	- - EN 14105 (10)
Metanol ou Etanol, máx.	% massa	0,20	15343	-	EN 14110
Índice de Iodo (7)	g/100g	Anotar	-	-	EN 14111
Estabilidade à oxidação a 110°C, mín.(2)	h	6	-	-	EN 14112 (10)

Nota:

- (1) LII – Límpido e isento de impurezas com anotação da temperatura de ensaio.
- (2) O limite indicado deve ser atendido na certificação do biodiesel pelo produtor ou importador.
- (3) Quando a análise de ponto de fulgor resultar em valor superior a 130°C, fica dispensada a análise de teor de metanol ou etanol.
- (4) O método ABNT NBR 15342 poderá ser utilizado para amostra oriunda de gordura animal.
- (5) Para biodiesel oriundo de duas ou mais matérias-primas distintas das quais uma consiste de óleo de mamona:
 - a) teor de ésteres, mono-, diacilgliceróis: método ABNT NBR 15342;
 - b) glicerol livre: método ABNT NBR 15341;
 - c) glicerol total, triacilgliceróis: método ABNT NBR 15344;
 - d) metanol e/ou etanol: método ABNT NBR 15343.
- (6) O resíduo deve ser avaliado em 100% da amostra.
- (7) Estas características devem ser analisadas em conjunto com as demais constantes da tabela de especificação a cada trimestre civil. Os resultados devem ser enviados pelo produtor de biodiesel à ANP, tomando uma amostra do biodiesel comercializado no trimestre e, em caso de neste período haver mudança de tipo de matéria-prima, o produtor deverá analisar número de amostras correspondente ao número de tipos de matérias-primas utilizadas.
- (8) Poderá ser utilizado como método alternativo o método ASTM D6890 para número de cetano.
- (9) O limite máximo de 19°C é válido para as regiões Sul, Sudeste, Centro-Oeste e Bahia, devendo ser anotado para as demais regiões. O biodiesel poderá ser entregue com temperaturas superiores ao limite supramencionado, caso haja acordo entre as partes envolvidas. Os métodos de análise indicados não podem ser empregados para biodiesel oriundo apenas de mamona.
- (10) Os métodos referenciados demandam validação para as matérias-primas não previstas no método e rota de produção etílica.