

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química



DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**CARACTERIZAÇÃO E PRÉ-TRATAMENTO
DO ÓLEO DE OITICICA PARA A
PRODUÇÃO DE BIODIESEL**

Jacyara Maria Alves Vieira

***Orientadores: Profº. Dr. José Geraldo de Andrade Pacheco
Profº. Dr. Luiz Stragevitch***

Recife, Setembro de 2011.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

MESTRADO EM ENGENHARIA QUÍMICA

JACYARA MARIA ALVES VIEIRA

CARACTERIZAÇÃO E PRÉ-TRATAMENTO DO ÓLEO DE OITICA PARA A PRODUÇÃO DE BIODIESEL

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química do Centro de Tecnologia e Geociências da Universidade Federal de Pernambuco como requisito parcial para obtenção do título de mestre em Engenharia Química.

Orientador: Profº. Drº. José Geraldo de Andrade Pacheco Filho
Co-Orientador: Profº Drº Luiz Stragevitch

Recife, Setembro de 2011.

Catálogo na fonte
Bibliotecário Marcos Aurélio Soares da Silva, CRB-4 / 1175

V658c Vieira, Jacyara Maria Alves.
Caracterização e pré-tratamento do óleo de Oiticica para a produção de biodiesel / Jacyara Maria Alves Vieira. - Recife: O Autor, 2011.
iii, 87 folhas, il., gráfs., tabs.

Orientador: Profº Drº. José Geraldo de Andrade Pacheco.
Dissertação(Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco.
CTG. Departamento de Engenharia Química. Programa de pós-graduação em Engenharia Química, 2011.

Inclui Referências e Anexos.

1.Engenharia Química. 2.Oleo de Oiticica. 3.Produção de Biodiesel. I. Pacheco, Jose Geraldo de Andrade (orientador). II. Título.

660.2 CDD (22. ed.)

UFPE
BCTG/2012 - 088

CARACTERIZAÇÃO E PRÉ-TRATAMENTO DO ÓLEO DE OITICICA PARA A PRODUÇÃO DE BIODIESEL

Jacyara Maria Alves Vieira

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química do Centro de Tecnologia e Geociências da Universidade Federal de Pernambuco como requisito parcial para obtenção do título de mestre em Engenharia Química.

BANCA EXAMINADORA:

Profº. Dr. José Geraldo de Andrade Pacheco – Orientador
DEQ - Universidade Federal de Pernambuco

Profº. Dr. Luiz Stragevitch – Co-Orientador
DEQ - Universidade Federal de Pernambuco

Profº. Drº. Celmy Maria Bezerra de Menezes Barbosa
DEQ- Universidade Federal de Pernambuco

Profº. Drº. Ricardo Oliveira da Silva
DQF- Universidade Federal de Pernambuco

Recife, Setembro de 2011.

Título: Caracterização e pré-tratamento do óleo de oiticica para a produção de biodiesel

Autora: Jacyara Maria Alves Vieira

Orientador: Prof. Dr. José Geraldo de Andrade Pacheco Filho

Co- Orientador: Prof. Dr. Luiz Stragevitch

RESUMO

O interesse pelos estudos de biocombustíveis produzidos a partir de óleos vegetais iniciou-se na década de 80, em 1989, por Rudolf Diesel, com a utilização do óleo de amendoim. Por apresentar um teor de 54% de óleo extraído da amêndoa de seu fruto, a oiticica integra uma das novas fontes de oleaginosas estudadas para inserção na matriz energética brasileira para produção de biodiesel. É uma árvore que pertence a família das Crysobalanaceae, é típica do semiárido nordestino e pode ser encontrada nos estados do Ceará, Paraíba, Piauí e Rio Grande do Norte. Porém, este óleo apresenta característica de viscosidade e acidez elevadas o que impede seu uso direto na transesterificação. Para tratar a acidez e viscosidade foi realizada uma purificação por degomagem seguida de uma esterificação ácida. O óleo de oiticica apresentou excelente decaimento de acidez após os tratamentos de degomagem e esterificação aplicados. A degomagem reduziu a acidez em 54,13% (de 15,24 para 6,99 mgKOH/g) e após a esterificação esta acidez foi reduzida em 75,8% (de 15,24 para 2,88mgKOH/g), mostrando a eficiência do processo e a possibilidade de utilização na produção de biodiesel. O óleo bruto e os resultados de óleo degomado e esterificado foram caracterizados por análises termogravimétricas, densidade, viscosidade, índice de acidez e índice de saponificação. Com os resultados de densidade e acidez observou-se a influencia do tipo de degomagem utilizada nestes, sendo a aquosa a que apresentou melhor resultado. No processo de esterificação foi analisado a relação álcool:óleo (6:1 e 12:1), o tipo de álcool (metanol e Etanol), o percentual de catalisador (0,1 e 0,7%) e a temperatura (35°C e 75°C) mostrando que a relação álcool óleo e o percentual de acidez influenciam na esterificação sendo a melhor curva de decaimento com 12:1 álcool:óleo, 0,7% de catalisador e 75°C e metanol. Concluindo que estes parâmetros influenciam diretamente no processo sendo a relação álcool:óleo e o percentual de catalisador os parâmetros mais importantes do processo.

Palavras-Chave: Oiticica, Caracterização e Biodiesel.

Title:Characterization and pretreatment of myrtle oil for biodiesel production

Author: Jacyara Maria Alves Vieira

Supervisor: Prof. Dr. José Geraldo de Andrade Pacheco Filho

Co- Supervisor: Prof. Dr. Luiz Stragevitch

ABSTRACT

Studies of biofuels produced from vegetable oils have emerged in the 1989's by Rudolf Diesel, the use of peanut oil. The Oiticica is a tree family of Crysobalanaceae, is typical of semi-arid Northeast and can be found in the states of Ceara, Paraiba, Piaui and Rio Grande do Norte. The oil is extracted from the kernel of its fruit, and this corresponds to 54% oil content. The myrtle is inserted between the new sources of oil studied for inclusion in the Brazilian energy for biodiesel production due to high content of oil extracted from its seed. However, this oil has a characteristic viscosity and high acidity which prevents direct use in the transesterification. To treat the acidity and viscosity was performed followed by purification by a degumming acid esterification. Myrtle oil showed excellent acidity decay after degumming and esterification treatments applied. The degumming reduced the acidity in 54,13% and after this acid esterification was reduced by 81,10%, showing the efficiency of the process and the possibility of use in biodiesel production. The crude oil and the results of degummed and esterified were characterized by thermogravimetric analysis, density, viscosity, acid value and saponification index. The results of density and acidity influenced the type used for degumming, and the aqueous presented the best result. In the process of esterification was analyzed the alcohol: oil (6:1 and 12:1), the type of alcohol (methanol and ethanol), the percentage of catalyst (0.1 and 0.7%) and temperature (35 ° C and 75 ° C) showing that the alcohol percentage of oil and acidity influence the esterification being the best decay curve with 12:1 methanol: oil, 0.7% catalyst and 75 ° C and methanol. Concluding that these parameters directly influence the process and the alcohol: oil and the percentage of catalyst the most important parameters of the process.

Keywords:Oiticica, characterization and biodiesel.

AGRADECIMENTOS

Agradeço inicialmente a Deus por me permitir estar aqui hoje, a minha mãe pelo exemplo de força, carinho, extrema dedicação e apoio sempre, e também pela companhia em tantas noites de estudo. E ao meu pai (in memoriam) pelo exemplo de personalidade e perseverança na busca dos objetivos;

A meus irmãos, pelo carinho e apoio;

Ao meu querido amigo Hemersom Mariano por todo apoio, pela amizade, pelos gráficos e por todo o designer da dissertação;

Aos meus queridos amigos sempre ali me apoiando e incentivando nos momentos mais difíceis;

Ao professor Ricardo Oliveira, do Departamento de Química Fundamental da UFPE, pelo imenso apoio e pelas agradáveis conversas sobre química;

A Abene, Lúcio, Conceição e demais técnicos da Central Analítica do DQF-UFPE;

Ao professor Adolpho Baltar pela compreensão aos meus momentos de ausência do laboratório, a Marcelo pelo apoio nas análises e todos os amigos do Laboratório de Tecnologia Mineral do Departamento de Engenharia de Minas da UFPE;

A professora Celmy pelo apoio, compreensão e pela amizade;

A Carol, João, Alianda, Fabricia e demais funcionários do Laboratório de Combustíveis da UFPE pela amizade e pelas análises de qualidade do óleo e do biodiesel final;

A Maria, Yale, Renata, Adonias, Fernando e demais amigos do Laboratório de Tecnologias Limpas da UFPE;

A Adams e Katarine pela extrema amizade e apoio;

Aos professores José Geraldo Pacheco e Luiz Stragevitch pela orientação e amizade;

A Thibério pela amizade e apoio dedicado;

A Luciana, Léa, Sibéria, Diego, Carol, Viviane e Josemar, pelo apoio durante toda esta trajetória e acima de tudo pela amizade;

Enfim, a todos que direta e indiretamente estão ligados a esta dissertação e que torceram por mim.

SUMÁRIO

| | |
|--|-----------|
| Lista de figuras..... | I |
| Lista de tabelas..... | III |
| | |
| 1. Introdução..... | 13 |
| 1.1. Justificativa e relevancia | 15 |
| 2. Revisão da literatura | 17 |
| 2.1. Óleo vegetal..... | 18 |
| 2.2. Oiticica | 21 |
| 2.3. O álcool metílico | 24 |
| 2.4. O biodiesel | 25 |
| 2.4.1. Processo de produção de biodiesel | 29 |
| 2.4.1.1. Processo de degomagem | 30 |
| 2.4.1.2 Processo de esterificação..... | 31 |
| 2.4.1.3. Processo de transesterificação | 33 |
| 2.5. Caracterização físico-química do óleo | 39 |
| 2.5.1. Densidade do óleo de oiticica | 39 |
| 2.5.2. Viscosidade do óleo | 40 |
| 2.5.3. Índice de acidez | 41 |
| 2.5.4. Índice de saponificação | 41 |
| 2.5.5. Índice de Éster | 42 |
| 2.5.6. Ressonância Magnética Nuclear (RMN)..... | 42 |
| 3. Procedimento experimental | 43 |
| 3.1. Materiais utilizados | 44 |
| 3.2. Processo de Degomagem do óleo de Oiticica | 44 |
| 3.3. Processo de Esterificação Ácida do óleo de Oiticica | 45 |
| 3.4. Metodologia de Análises | 46 |
| 3.4.1. Índice de Acidez..... | 46 |
| 3.4.2. Massa Específica | 47 |

| | |
|--|-----------|
| 3.4.3. Viscosidade Cinemática..... | 47 |
| 3.4.4. Índice de éster | 48 |
| 3.4.5. Percentual de ácidos graxos livres (%AGL)..... | 48 |
| 3.4.6. Análises termogravimétricas | 49 |
| 3.4.7. Espectroscopia de infravermelho..... | 49 |
| 3.4.8. Ressonância magnética nuclear | 49 |
| 4. Resultadose discussão | 50 |
| 4.1. Caracterização físico-química do óleo de oiticica bruto | 51 |
| 4.2.Degomagem | 52 |
| 4.3. Espectroscopia de infravermelho..... | 53 |
| 4.4. Esterificação | 57 |
| 4.5. Viscosidade do óleo de oiticica | 63 |
| 4.6. Análises termogravimétricas | 64 |
| 4.7. Índice de saponificação | 66 |
| 5. Conclusões e sugestões..... | 75 |
| 6.Referências Bibliográficas | 78 |
| 7. Anexos | 84 |

LISTA DE FIGURAS

I

| | |
|--|----|
| Figura 1.1. Produção de oleaginosas no Brasil | 14 |
| Figura 2.1. Principais matérias-primas utilizadas na produção de biodiesel | 19 |
| Figura 2.2. Árvore de oiticica | 22 |
| Figura 2.3. Fruto de oiticica | 22 |
| Figura 2.4. Composição do óleo de oiticica | 24 |
| Figura 2.5. Possível estrutura do ácido licânico | 24 |
| Figura 2.6. Cronologia histórica de implantação do biodiesel na matriz energética brasileira e sua mistura no diesel, regulamentada pela lei nº 11097/2005 | 26 |
| Figura 2.7. Normativa de mistura de biodiesel no diesel implantada pela lei nº 11097/2005 | 27 |
| Figura 2.8. Os três pilares do PNPB | 28 |
| Figura 2.9. Fluxograma de produção de biodiesel por transesterificação | 29 |
| Figura 2.10. Percentual de produção de biodiesel por estado | 30 |
| Figura 2.11. Fluxograma do processo de degomagem aquosa do óleo de Oiticica, adaptado de Moretto (1998) | 31 |
| Figura 2.12. Reação de esterificação | 31 |
| Figura 2.13. Molécula de triglicerídeo | 32 |
| Figura 2.14. Processo de esterificação a partir de um óleo degomado | 32 |
| Figura 2.15. Reação de transesterificação | 33 |
| Figura 2.16. Processo de produção de biodiesel via esterificação seguida de Transesterificação. Adaptado de Parente (2009). | 34 |
| Figura 2.17. Reação de saponificação | 35 |
| Figura 2.18. Ciclo de carbono da cadeia produtiva do biodiesel | 36 |
| Figura 4.1. Acidez do óleo para cada tipo de degomagem realizada | 49 |
| Figura 4.2. Espectro de infravermelho do óleo de oiticica bruto | 50 |
| Figura 4.3. Espectro de infravermelho do óleo de oiticica DGA10 | 51 |
| Figura 4.4. Espectro de infravermelho do óleo de oiticica DGAF | 51 |
| Figura 4.5. Espectro de infravermelho do óleo de oiticica DGAC | 51 |
| Figura 4.6. Análises da influência do tipo de álcool na esterificação do óleo de oiticica | 52 |

| | |
|--|----|
| Figura 4.7. Análises da influência do tipo de álcool na esterificação do óleo de oiticica DGA10..... | 53 |
| Figura 4.8. Esterificação metílica do óleo de oiticica fixando a RM A:O 6:1 | 55 |
| Figura 4.9. Esterificação metílica do óleo de oiticica fixando a RM A:O 12:1 | 56 |
| Figura 4.10. Esterificação metílica do óleo de oiticica fixando % catalisador 0,1% ... | 56 |
| Figura 4.11. Esterificação metílica do óleo de oiticica fixando % catalisador 0,7% ... | 57 |
| Figura 4.12. Análise termogravimétrica do óleo de oiticica bruto | 60 |
| Figura 4.13. Análise termogravimétrica do óleo de oiticica bruto | 61 |

| | |
|---|----|
| Tabela 2.1. Alguns ácidos graxos saturados e insaturados | 19 |
| Tabela 2.2. Características de algumas oleaginosas com potencial de uso energético..... | 20 |
| Tabela 2.3. Produtos agrícolas cultivados no Brasil e passíveis de utilização na produção de biocombustíveis | 21 |
| Tabela 2.4. Ácido graxo licânico | 22 |
| Tabela 2.5.Composição química do óleo de oiticica..... | 23 |
| Tabela 2.6. Vantagens e desvantagens do metanol e etanol | 25 |
| Tabela 2.7.Parâmetros físico-químicos analisados e as normas utilizadas..... | 37 |
| Tabela 2.8.Variação da densidade do óleo de acordo com o tipo de extração utilizada | 38 |
| Tabela 2.9Variação da densidade em relação a temperatura | 38 |
| Tabela 2.10Índice de éster de alguns óleos vegetais..... | 40 |
| Tabela 4.1.Caracterização do óleo de oiticica bruto | 48 |
| Tabela 4.2.Índice de éster do óleo de oiticica bruto | 48 |
| Tabela 4.3. Densidade a 20°C por degomagem..... | 49 |
| Tabela 4.4.Valores de acidez (%ac. Oleico) para esterificação etílica e metílica do óleo bruto..... | 52 |
| Tabela 4.5.Valores de acidez (%ac. Oleico) para esterificação etílica e metílica do óleo DGA10 | 53 |
| Tabela 4.6.Valores de acidez (%ac. Oleico) para esterificação etílica e metílica do óleo DGA10 variando a temperatura de reação | 54 |
| Tabela 5.7.Parâmetros do planejamento fatorial (2) ² | 54 |
| Tabela 5.8Ensaio determinados para o planejamento de otimização da esterificação metílica do óleo DGA10..... | 54 |
| Tabela 5.9.Resultados de Acidez (%) do planejamento fatorial determinado na tabela 5.8 | 55 |
| Tabela 5.10.Valores de acidez (%ac. Oleico) para esterificação etílica e metílica do óleo DGA10 variando o % de catalisador..... | 57 |
| Tabela 5.11. Análise de viscosidade cinemática pelo tipo de degomagem | 58 |

1. INTRODUÇÃO

1. INTRODUÇÃO

A crise energética de 1970, as constantes preocupações ambientais e a perspectiva, no futuro, com uma possível escassez de combustíveis fósseis contribuíram para a busca de um combustível renovável e ambientalmente aceito, o biodiesel, (FONTOURA,2008). Ele surgiu como uma proposta de combustível alternativo aos de origem fóssil, sendo considerado competitivo em relação ao óleo diesel por apresentar vantagens do ponto de vista ambiental.

O Brasil, desde 1997 com o protocolo de Kyoto, busca formas de produção de energia que reduzam as emissões de gases poluentes, aprofundando-se nas pesquisas e no uso de energias limpas e renováveis. O protocolo de Kyoto é um compromisso internacional que os países assumiram em reduzir as emissões de gases poluentes em 5,2% e entre as ações comuns para que isto ocorra está o aumento no uso de fontes de energia limpa como o biocombustível.

A grande extensão territorial do Brasil e a variedade climática favorecem a plantação de sementes oleaginosas, e o caracteriza como grande potencial para a exploração de biomassa com fins alimentícios, química e energética.

A produção de biodiesel a partir de óleos vegetais é muito estudada no Brasil devido a sua diversidade de oleaginosas. Dentre os diversos tipos de matéria-prima para o biodiesel, têm-se as de origem vegetal: óleos de mamona, soja, amendoim, algodão, semente de girassol, oiticica, gergelim, dendê, palma e canola. E os de origem animal que podem ser obtidos de sebo bovino, suíno e de aves.

A Figura 1.1 apresenta a subdivisão territorial brasileira por espécies de oleaginosa destinadas à agricultura e a algumas culturas como as de soja, milho, algodão, girassol, mamona, babaçu e palma que poderão ser exploradas para a produção deste biocombustível em estimados 90 milhões de hectares,(SANTOS,2008).



FIGURA 1.1: Produção de Oleaginosas no Brasil.
FONTE: ANP,2008.

Segundo (TEIXEIRA,2006) o país busca matérias-primas que possibilitem oportunidades de desenvolvimento sustentável para as diversas regiões, estimulando e impulsionando um forte programa social e fortalecendo o Programa Nacional de Produção e uso de Biocombustíveis (PNPB).

A Região Nordeste do país tem se destacado como um grande produtor e exportador de óleos vegetais que podem ter ampla utilização como fluidos para perfuração de poços de petróleo, combustível, fabricação de sabões, e várias outras aplicações, (FILHO et.al.,2007).

Dentre as novas fontes de energia estudadas no nordeste para produção de biodiesel surgem os estudos da Oiticica (*Licania rigida, Benth.*), que é uma árvore da família das Chrysobalanaceae, típica de matas ciliares do sertão nordestino e podendo ser encontrada nos estados do Piauí, Ceará, Rio Grande do Norte e Paraíba. Atualmente pesquisa-se o óleo de oiticica para produção de biodiesel principalmente pelas características de sua semente conter uma amêndoa rica em óleo. A semente de um fruto de oiticica maduro contém um teor aproximado de 54% de óleo na amêndoa, (MELO,2007),esta matéria-prima é utilizada na indústria de tintas de automotivas, tintas de impressoras tipo jato de tinta, além da indústria de vernizes e na produção de sabões.

A oiticica é uma planta sazonal, sendo o período de colheita compreendido nos meses de dezembro, janeiro e fevereiro, período pelo qual existe a total escassez de renda da agricultura familiar. Sua extração ocasiona uma maior geração de renda para a população local, criando empregos e melhorando a qualidade de vida dessas pessoas, (MELO,2007). A viabilidade da produção do biodiesel de oiticica estimula a comercialização do óleo no mercado brasileiro e impulsiona a agricultura familiar no semi-árido nordestino, fortalecendo o Programa Nacional de Produção de Biodiesel no Nordeste.

Os óleos vegetais produzidos a partir de oleaginosas cultivadas nas regiões norte e nordeste do país são, normalmente, de acidez mais elevada.

Os óleos vegetais brutos são óleos extraídos de sementes por diferentes processos. Na sua extração o óleo não vem puro ele apresenta em suas composições substâncias contaminantes, impurezas e partículas coloidais carregadas no óleo por arrastamento. Um processo de tratamento/refino do óleo, utilizado para retirar as impurezas e as gomas (fosfatídeos) do mesmo é a degomagem.

Após a degomagem se faz necessário um pré-tratamento deste óleo, a esterificação, esta é utilizada como processo de tratamento para controle de acidez do óleo, adequando-o para o processo de transesterificação.

1.1 JUSTIFICATIVA E RELEVÂNCIA

A busca por um combustível alternativo aos de origem fóssil e ambientalmente aceito fez surgir o biodiesel, o qual se apresenta menos poluente e produzido de matérias-primas renováveis. Os cuidados com o meio ambiente e o uso de fontes renováveis de energia se tornaram assunto de suma importância no meio acadêmico e empresarial.

A vantagem do biodiesel é que este reduz a emissão de gases tóxicos, reduz o depósito de material sólido na tubulação e o desgaste prematuro das bombas de injeção (KNOTHE,2006). O biodiesel é biodegradável e promove uma combustão “limpa” (JOSHI e PEGG,2006).

A diversidade de espécies de oleaginosas é um ponto forte que favorece o estudo da produção do biodiesel no Brasil, sobretudo as regiões Norte e Nordeste, as quais possuem grande potencial para agricultura de grãos e sementes, apresentando também uma grande variedade de espécies.

A pesquisa de desenvolvimento de biodiesel a partir de oleaginosas pouco estudadas e que não são muito conhecidas, como por exemplo, a oiticica, fortalece o programa de Produção de Biocombustíveis do governo (PNPB), e promove o crescimento regional e a inclusão social. De acordo com dados publicados em agosto de 2009, na revista BiodieselBr, na região Nordeste concentra-se o maior número de agricultores familiares e na região Norte um maior potencial de uso da terra, especialmente em função da possibilidade de aproveitamento de áreas degradadas.

A semente da oiticica apresenta um alto teor de óleo (54%) o que a torna indicada como matéria-prima para a produção de biodiesel (MELO,2007). A viscosidade e a acidez contida neste óleo é um fator que dificulta essa produção, de modo que no presente estudo buscaram-se adequar esses parâmetros do óleo para que o biodiesel produzido esteja no padrão especificado pela Agência Nacional de Petróleo Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), que é acidez de 2 mgKOH/g ou 1%.

Diante da importância dos pontos expostos anteriormente, a comunidade científica dedica-se aos estudos de caracterização das diversas matérias-primas para utilização na produção de biodiesel e também busca a melhoria da qualidade do biodiesel produzido, para que possam ser utilizados comercialmente uma vez que é sabido que não existe óleo “perfeito” para produção de biodiesel ideal. Contudo, cada matéria-prima se apresenta com vantagens e desvantagens.

No presente trabalho será realizado estudo do óleo de oiticica visando a sua adequação para ser usado comercialmente, através da caracterização físico-química, tratando os parâmetros de acidez e viscosidade desse óleo como fonte oleaginosa para produção de biocombustível no semi-árido nordestino.

Neste contexto será realizado estudo da purificação do óleo de oiticica por degomagem, caracterização do óleo antes e após a etapa de purificação, realização do processo de produção de biodiesel através de esterificação ácida e posterior desenvolvimento de modelo cinético do processo estudado.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1. Óleo Vegetal

Segundo (REDA,2007) os óleos vegetais e gorduras são substâncias insolúveis em água (hidrofóbicas), formados predominantemente por ésteres de triglicerídeos.

É definido como substância gordurosa extraída de plantas oleaginosas, em geral de sementes ou da polpa de alguns frutos, para fins alimentícios ou industriais. As principais características apresentadas pelos óleos são a viscosidade e a hidrofobicidade.

Os óleos vegetais são substâncias hidrofóbicas, ou seja, insolúveis em água, constituídos por misturas de triglicerídeos. Os ácidos graxos constituintes dos triglicerídeos diferem entre si devido ao comprimento da cadeia carbônica e ao número e posição das duplas ligações. Além das configurações, Cis ou Trans. Estas diferenças refletem-se nas propriedades físicas do óleo como ponto de fusão, viscosidade e densidade, (VIEIRA,1990).

O Brasil apresenta uma grande diversidade cultural vegetal, o desenvolvimento científico e tecnológico visando à produção de biocombustíveis toma cada vez mais destaque no cenário nacional.

Segundo (CHIARANDA et. al., 2005) o território brasileiro é considerado um dos mais propícios para a exploração e expansão de biomassa para fins energéticos, devido a sua extensão e as condições climáticas favoráveis. Com potencial para tornar-se um dos únicos países do mundo capaz de expandir sua produção, para os mais variados fins, incluindo o cultivo de oleaginosas.

A Figura 2.1 apresenta a produção de biodiesel proveniente de matérias-primas de origem vegetal (oleaginosas), gordura animal (sebo-bovino, suíno e de aves), e outros materiais graxos que vem surgindo em estudos (como exemplo: óleos residuais provenientes de frituras). Atualmente, dentre as matérias-primas mais usadas para produzir o biodiesel estão os óleos vegetais, gordura animal e óleos e gorduras residuais.

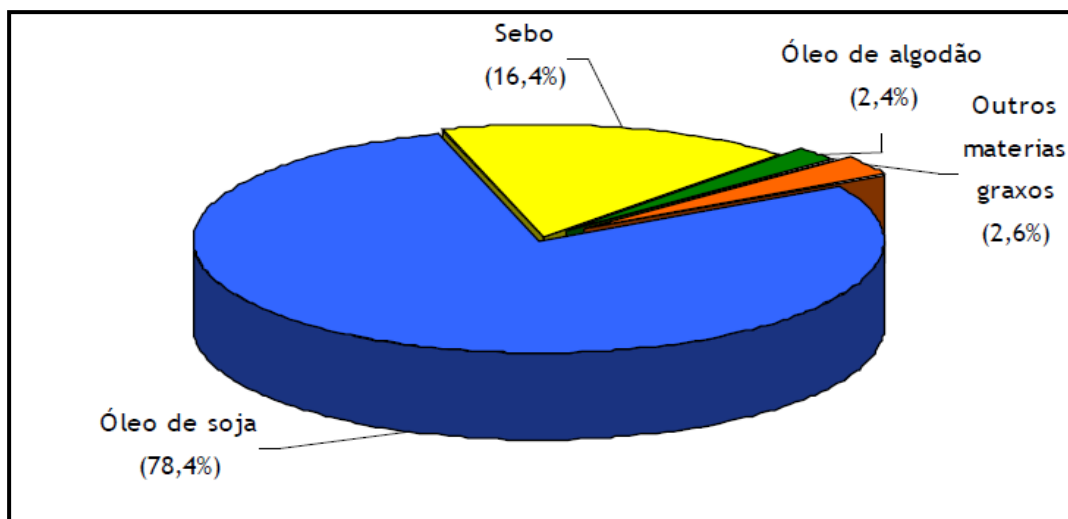


FIGURA2.1: Principais matérias-primas utilizadas na produção de biodiesel em 2008.
FONTE: Freitas e Nachiluk, 2009.

(SANTOS,2008) apresenta os óleos como compostos líquidos, e as gorduras como sólidas à temperatura ambiente. Descreve que essa diferença física está relacionada à proporção das cadeias de ácidos graxos presentes nas moléculas de triacilglicerídeos. Os óleos são formados principalmente por ácidos graxos insaturados, enquanto as gorduras por ácidos graxos saturados. A Tabela 2.1, apresenta os principais ácidos graxos insaturados presentes em óleos e gorduras.

Tabela 2.1: Alguns ácidos graxos saturados e insaturados.

| Nome descritivo | Nome sistemático | Fórmulas molecular | Átomos de carbono | Duplas ligações | Posição das Duplas ligações |
|-----------------|-------------------|--------------------|-------------------|-----------------|-----------------------------|
| Palmítico | Hexadecanóico | $C_{16}H_{32}O_2$ | 16 | 0 | - |
| Palmitoleico | Hexadecenóico | $C_{16}H_{30}O_2$ | 16 | 1 | 9 |
| Esteárico | Octadecanóico | $C_{18}H_{36}O_2$ | 18 | 0 | - |
| Oleico | Octadecenóico | $C_{18}H_{34}O_2$ | 18 | 1 | 9 |
| Linoleico | Octadecadienóico | $C_{18}H_{32}O_2$ | 18 | 2 | 9,12 |
| Linolênico | Octadecatrienóico | $C_{18}H_{30}O_2$ | 18 | 3 | 9, 12, 15 |

Fonte: www.Chempro.com

Os ácidos graxos diferem entre si basicamente pelo comprimento da cadeia carbônica e pelo número e localização das insaturações, frequentemente assumindo configuração do tipo cis. A configuração cis da ligação dupla confere à cadeia do ácido graxo uma rigidez estrutural que influencia na sua organização molecular com

a redução de suas forças intermoleculares atrativas. Por isso, os ácidos graxos insaturados possuem pontos de fusão menores que observados para os seus análogos saturados, (SANTOS,2008).

Entre as matérias-primas de origem vegetal destacam-se como alternativa para produção de biocombustíveis: soja, mamona, girassol, algodão, dendê, babaçu entre outras. Cada tipo possui características peculiares no que diz respeito ao seu potencial energético. A tabela 2.2 apresenta características de algumas oleaginosas utilizadas como fonte de matéria-prima no processo de produção de biodiesel.

Tabela 2.2 Características de algumas oleaginosas com potencial de uso energético

| Espécie | Origem do Óleo | Conteúdo do Óleo (%) | Colheita (meses) | Rendimento (tonelada óleo/ha) |
|---------------------------|-----------------------|-----------------------------|--------------------------|--------------------------------------|
| Dendê ^a | Amêndoa | 20 | 12 | 3 - 6 |
| Abacate ^a | Fruto | 7 - 35 | 12 | 1,3 – 1,5 |
| Coco ^a | Fruto | 55-60 | 12 | 1,3 – 1,9 |
| Babaçu ^a | Amêndoa | 66 | 12 | 0,1 – 0,3 |
| Girassol ^a | Grão | 38 - 48 | 3 | 0,5 – 1,9 |
| Colza/Canola ^a | Grão | 40 - 48 | 3 | 0,5 – 0,9 |
| Mamona ^a | Grão | 43 - 45 | 3 | 0,5 – 0,9 |
| Amendoim ^a | Grão | 40 - 43 | 3 | 0,6 – 0,8 |
| Soja ^a | Grão | 17 | 3 | 0,2 – 0,4 |
| Algodão ^a | Grão | 15 | 3 | 0,1 – 0,2 |
| Oiticica ^b | Amêndoa | 54 | 3 | - |

Fonte: ^aAdaptado de Chiarandra(2005); ^b Adaptado de Melo(2007).

Os óleos vegetais são constituídos principalmente de triacilgliceróis (> 95 %) e pequenas quantidades de mono e diacilgliceróis. Os termos monoglicerídeo e diglicerídeo fazem referência ao número de ácidos graxos. Têm-se no óleo de soja, a predominância do ácido oléico, no óleo de babaçu, a predominância do ácido láurico. E no óleo de oiticica a predominância do ácido Licânico, (REDA,2007).

A produção brasileira de óleos vegetais é significativa, porém seu uso para o desenvolvimento de combustíveis renováveis ainda encontra-se em crescimento.

Segundo publicação na revista (AGRÍCOLA, 2007), para algumas culturas o emprego da colheita na produção de biodiesel é a única fonte de recursos para determinadas espécies. Porém, existem oleaginosas que disputam o mercado de

biocombustíveis com outros nichos, a citar: produção de inseticidas, fungicidas, plásticos, dentre outros. Apesar da utilização dos óleos para fins distintos, deve ser considerado que o investimento em biocombustíveis aumentaria consideravelmente a produção de algumas espécies de oleaginosas em determinadas regiões. A tabela 2.3 cita as principais fontes de matérias primas cultivada no Brasil que podem ser aplicadas com a finalidade de produzir biocombustíveis.

Tabela 2.3 – Produtos agrícolas cultivados no Brasil e passíveis de utilização na produção de biocombustíveis.

| Espécie | Produção Brasileira | Área Cultivada (ha) | Produtividade (ton/ha) | Porcentagem do óleo | Estados/Regiões produtoras |
|--------------|---------------------|---------------------|------------------------|---------------------|-----------------------------|
| Algodão | 2.394 | 1.115.000 | 0,86 a 1,4 | 15 | MT, GO, MS, BA e MA |
| Amendoim | 236 | 105.000 | 1,5 a 2 | 40 a 43 | SP |
| Dendê | 909 | 87.553 | 15 a 25 | 20 | BA e PA |
| Girassol | 94 | 150.000 | 1,5 a 2 | 28 a 48 | GO, MS, PR, RS e PR |
| Mamona | 138.000 | 172.000 | 0,5 a 1,5 | 43 a 45 | Nordeste |
| Pinhão Manso | - | - | 2 a 12 | 50 a 52 | Nordeste e MG |
| Soja | 49.549 | 21.600.000 | 2 a 3 | 17 | MT, PR, RS, GO, MS, MG e SP |
| Outros* | 11 | Extrativa | - | - | BA, MG, Amazônia, Nordeste |

* Produtos extrativos vegetais, produzidos principalmente na região Norte e Nordeste do Brasil: licuri, pequi, oiticica, tucum, copaíba, cumaru, etc.
Fonte: PAM e PPM 2004 (IBGE)/ AGRICOLA, 2007/ SEBRAE, 2004.

2.2. OITICICA

A Oiticica, nome popular para *Licânia Rígida Benth*, é uma árvore da família das Crysobalanaceas de ciclo perene. É típica de matas ciliares do sertão

nordestino, podendo ser encontrada nos estado do Ceará, Paraíba, Piauí e Rio grande do Norte.



FIGURA 2.2: Árvore de Oiticica.
FONTE: www.fiec.org.br



FIGURA 2.3: Fruto de Oiticica.
FONTE: www.fazendatamandua.com.br

Da árvore da oiticica tudo pode ser aproveitado: suas folhas servem como lixadeiras, devido ao aspecto áspero que possuem; seus troncos podem ser usados em construção civil e o fruto da Oiticica pode ser usado como matéria-prima para fabricação de sabão, na indústria de tintas automotivas e para impressoras e biodiesel, (FIEP,2010).

O óleo de Oiticica é um óleo rico em ácido Licânico, contendo aproximadamente 80% do seu total deste ácido graxo. É composto pelos ácidos graxos Licânico (C18:3), palmítico (C18:0), Oleíco (C16:1) e Esteárico (C18:0).

Tabela 2.4: Ácidograxo licânico.

| Nome descritivo | Nome sistemático | Fórmulas molecular | Átomos de carbono | Duplas ligações | Posição das Duplas ligações |
|-----------------|------------------|--------------------|-------------------|-----------------|-----------------------------|
| Licânico | Oxooctadeca | $C_{18}H_{28}O_3$ | 18 | 3 | 9,11,13 |

Fonte: www.chempro.com

Ele é um óleo altamente secativo, viscoso e com acidez elevada, o que dificulta sua inserção na matriz energética brasileira como matéria-prima para os biocombustíveis. Por outro lado tratar estas características deste óleo e adequá-lo a inserção nesta matriz, apesar de um desafio, é motivador, pois isto sendo possível, este óleo trará renda a agricultores de baixa renda do sertão nordestino. E sendo sua colheita nos meses de dezembro a fevereiro, servirá para abastecer a agricultura familiar neste período de total escassez de recursos devido à seca.

Essa espécie pode ser importante para a sustentabilidade do biodiesel no Semi-Árido, e fortalecer o PNPB no Nordeste.

O biodiesel produzido a partir do óleo extraído do caroço de oiticica está entre as matérias-primas consideradas mais viáveis até o momento no Brasil para produção de biocombustível, (CHIARANDA et al.,2005).

A composição química do óleo de oiticica (tabela 2.5) segundo estudos realizados por (COMPOSIÇÃO,2009) este destaca entre seus ácidos graxos o licânico com presença em torno de 80% e o ácido oléico, palmítico e esteárico presente em quantidades menores.

Tabela 2.5: Composição química do óleo de Oiticica

| Composição | Fórmula Molecular | % de Composição |
|-----------------|-------------------|-----------------|
| Ácido palmítico | $C_{16}H_{32}O_2$ | 7,29 |
| Ácido oléico | $C_{18}H_{34}O_2$ | 6,25 |
| Ácido esteárico | $C_{18}H_{36}O_2$ | 5,21 |
| Ácido licânico | $C_{18}H_{28}O_3$ | 81,25 |

FONTE: COMPOSIÇÃO, 2009.

O óleo de oiticica é composto basicamente por ácido licânico (81%) possuindo também Esteárico, palmítico e oleico.

Composição do Óleo de Oiticica

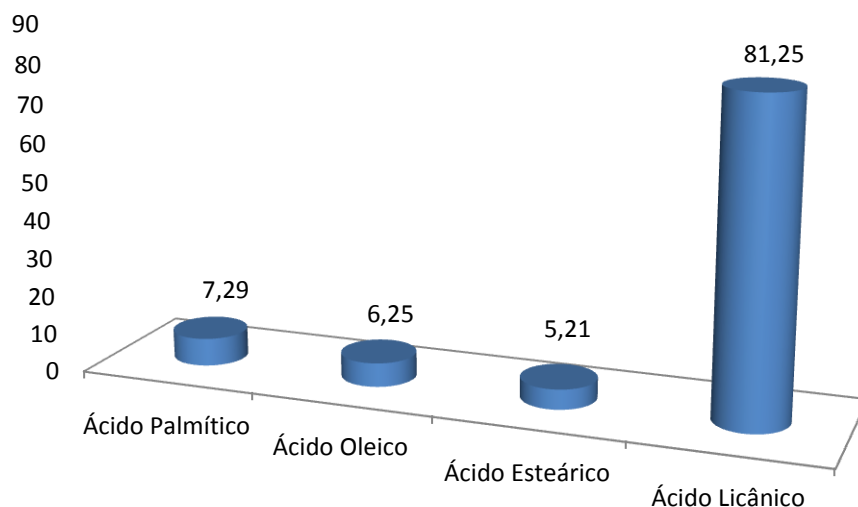


FIGURA 2.4: Composição do óleo de oiticica.

O ácido Licânico (Figura4.1)apresenta peso molecular de 292,413g/mol e apresenta em sua composição estrutural uma carboxila, um grupo cetona, além de três duplas ligações, responsáveis pela característica fluida do óleo.

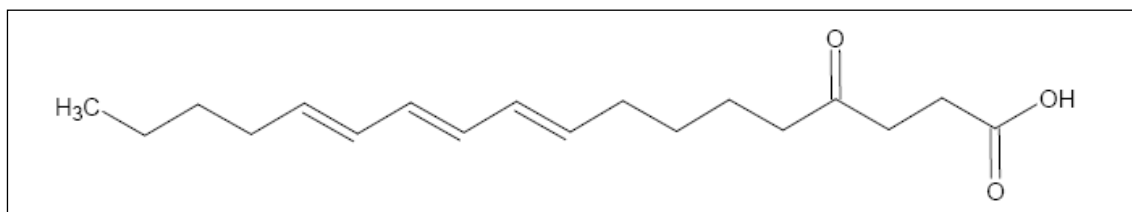


FIGURA 2.5: Possível estrutura do ácido licânico [(9E, 11E, 13E)-4-oxooctadeca-9, 11,13-trienoic acid].

Para ser produzido um biocombustível deste óleo é preciso primeiro transformar seus ácidos graxos em ésteres através do processo de esterificação e tratar sua alta viscosidade e alta acidez para em seguida transesterificar os ésteres do óleo de oiticica para biodiesel.

2.3. O ÁLCOOL METÍLICO

Entre os parâmetros que mais influenciam no processo de produção de biocombustível temos o tipo de álcool, a relação álcool:Óleo Os álcoois comumente utilizados neste processo são o metanol e o etanol.

O metanol é obtido de gás natural ou extraído do petróleo, sendo assim não renovável enquanto que o etanol é um álcool produzido de matéria-prima renovável e, portanto, é considerado 100% verde. Porém a produção dos ésteres etílicos é um pouco mais complexa que a dos ésteres metílicos, exigindo maiores quantidades de álcool, mais etapas e uso de equipamentos tais como centrífugas específicas e otimizadas para uma boa separação da glicerina dos ésteres.(SANTOS, 2008).As vantagens e desvantagens de utilização destes álcoois estão apresentadas na tabela 2.6.

Tabela 3.4: Vantagens e Desvantagens do Metanol e Etanol.

| ÁLCOOL | VANTAGENS | DESVANTAGENS |
|----------------|---|--|
| METANOL | Requer menor quantidade | É feito de gás natural ou extraído do petróleo |
| | Melhor purificação dos ésteres metílicos | É tóxico |
| | Melhor recuperação de excessos residuais do álcool por destilação | |
| ETANOL | É considerado 100% verde (obtido da biomassa) | Requer maior quantidade |
| | Maior oferta desse álcool no Brasil | A produção dos ésteres é mais complexa e exige um maior número de etapas |
| | Sua produção pode favorecer a integração social | Difícil recuperação dos excessos residuais do álcool |

2.4. O BIODIESEL

Os biocombustíveis foram inicialmente estudados por Rodolf Diesel na década de 80 através do desenvolvimento do motor que recebeu seu nome, o motor a diesel, e em 1900 foi apresentado, na exposição de Paris, o primeiro motor a diesel que funcionava movido a óleo de amendoim, Knothe(2006).

Segundo LUZ (2008) Biodiesel é uma mistura de ésteres metílicos/etílicos de ácidos graxos. Ésteres são substâncias resultantes da reação de um ácido carboxílico com um álcool.

A definição de biodiesel descrita na Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005, é que “biodiesel é um biocombustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão ou, conforme regulamento para geração de outro tipo de energia, que possa substituir parcial ou totalmente os combustíveis de origem fóssil” PNPB (2004).

No Brasil, o biodiesel começou a ficar em evidência no século XX, com as iniciativas do Instituto Nacional de Tecnologia, e ganhou destaque em meados de 1970 com a criação do Pró-Óleo (Plano de produção de óleos vegetais para fins energéticos), surgido com a primeira crise do Petróleo. Em 1980 passou a ser o Programa Nacional de Óleos Vegetais para fins Energéticos, pela Resolução Nº 7 do Conselho Nacional de Energia. A figura 3.3 mostra a cronologia histórica do biodiesel e seu marco regulatório na matriz energética brasileira ocorreu em 2005 com a lei nº11.097/2005.



FIGURA 2.6: Cronologia histórica de implantação do biodiesel na matriz energética brasileira e sua mistura no diesel, regulamentada pela lei nº11.097/2005.

O biodiesel substitui total ou parcialmente o óleo diesel de petróleo em motores ciclodiesel automotivos ou estacionários (geradores de eletricidade, calor, etc). Pode ser usado puro ou misturado ao diesel em diversas proporções. A mistura de 2% de biodiesel ao diesel de petróleo é chamada de B2 e assim sucessivamente, até o biodiesel puro, denominado B100. PNPB(2004).

No mercado Brasileiro de Biocombustíveis foi determinado adotar a expressão BXX na qual B significa Biocombustíveis e XX a proporção de biocombustíveis misturados ao óleo diesel. Assim a sigla B2 significa 2% de biodiesel (B100), derivado de fontes renováveis e 98% de óleo diesel e o B5 equivale 5% de biodiesel (B100), derivado de fontes renováveis e 95% de óleo mineral. Essas misturas estão aprovadas para uso no território Brasileiro e devem ser produzidas segundo as especificações técnicas definidas pela ANP, SEBRAE (2004).

A Lei nº 11.097 / 2005 estabelece percentuais mínimos de mistura de biodiesel ao diesel e o monitoramento da inserção do novo combustível no mercado conforme mostrado na figura 2.7.



FIGURA 2.7: Normativa de mistura de biodiesel no diesel implantada pela lei nº11.097/2005
FONTE: SEBRAE.

O Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB) é um programa implantado pelo Governo Federal em 06 de Dezembro de 2004, com o objetivo de implementar de forma sustentável, tanto técnica, como economicamente, a produção e o uso do Biodiesel, destacando como prioridades do programa a inclusão social e o desenvolvimento regional (ver figura 3.15), através da geração de emprego e renda aos pequenos agricultores. Segundo dados publicados na revista BiodieselBR (2009) a agricultura familiar representa mais de 84% dos imóveis rurais do país.

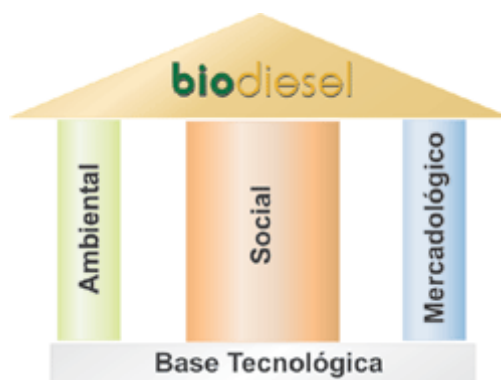


FIGURA 2.8:Os três pilares PNPB.

FONTE: www.biodiesel.gov.br/programa.html

As Principais diretrizes do PNPB são:

- Implantar um programa sustentável, promovendo inclusão social;
- Garantir preços competitivos com qualidade e suprimento;

- Produzir o biodiesel a partir de diferentes fontes oleaginosas e em regiões diversas.

O PNPB apoiou-se na crescente demanda por combustíveis de fontes renováveis e no potencial brasileiro para atender parte expressiva dessas necessidades, gerando empregos e renda na agricultura familiar, reduzindo disparidades regionais e contribuindo para economia de divisas e melhorar as condições ambientais.

O biodiesel é considerado um combustível menos poluente que os combustíveis fósseis no que diz respeito à emissão de gases na atmosfera. É usado em motores a diesel, em qualquer concentração de mistura com o diesel. É produzido através de um processo químico de fabricação chamado transesterificação, conforme mostra a Figura 2.2, onde a glicerina é separada da gordura ou do óleo vegetal. Este processo gera dois produtos: ésteres e glicerina (produto valorizado no mercado de cosméticos), conforme Portal (2008).

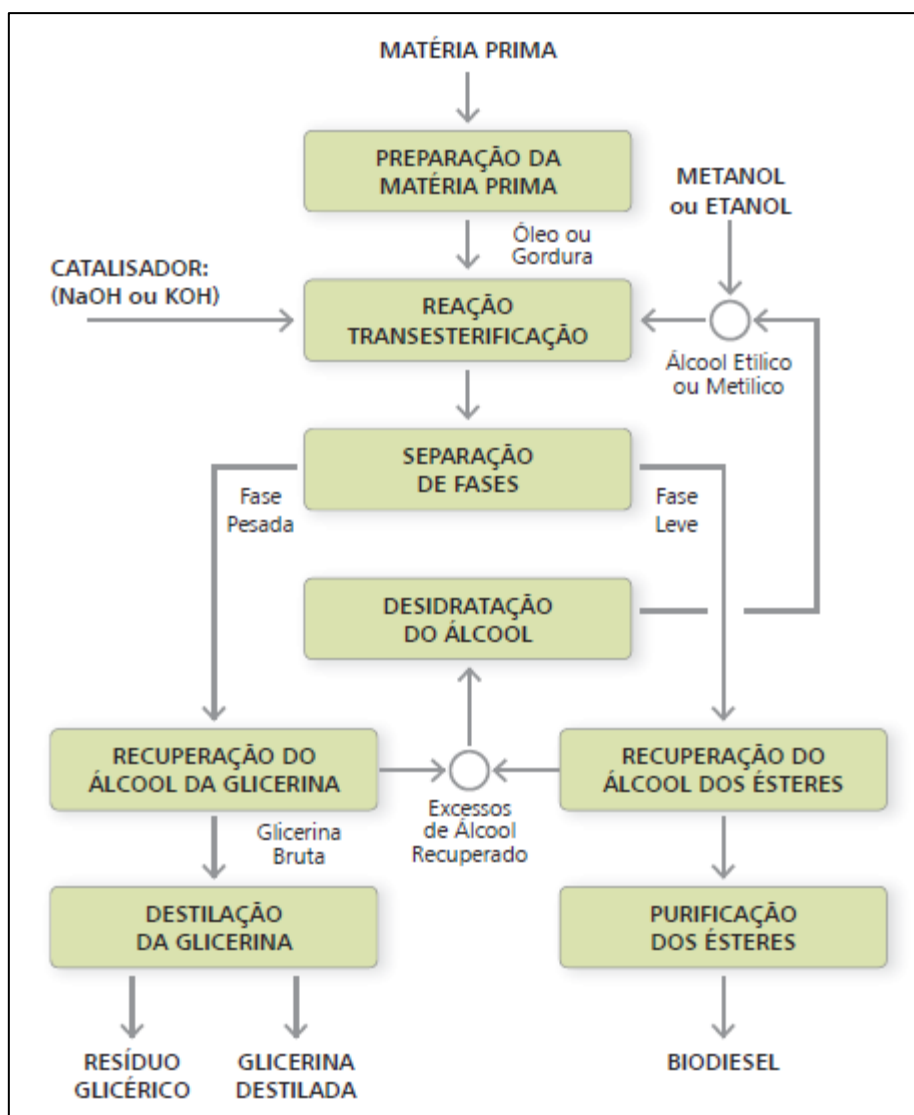


FIGURA 2.9: Fluxograma do processo de Produção de Biodiesel por transesterificação.
 FONTE: PARENTE, 2009.

O biodiesel pode ser produzido, também, pelos processos de craqueamento e esterificação.

2.4.1. PROCESSO DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL

Os ésteres metílicos/etílicos de ácidos graxos (biodiesel) são produzidos a partir de substâncias contidas nos óleos vegetais. A figura 2.10 apresenta a distribuição em percentual de produção subdividida por estado.

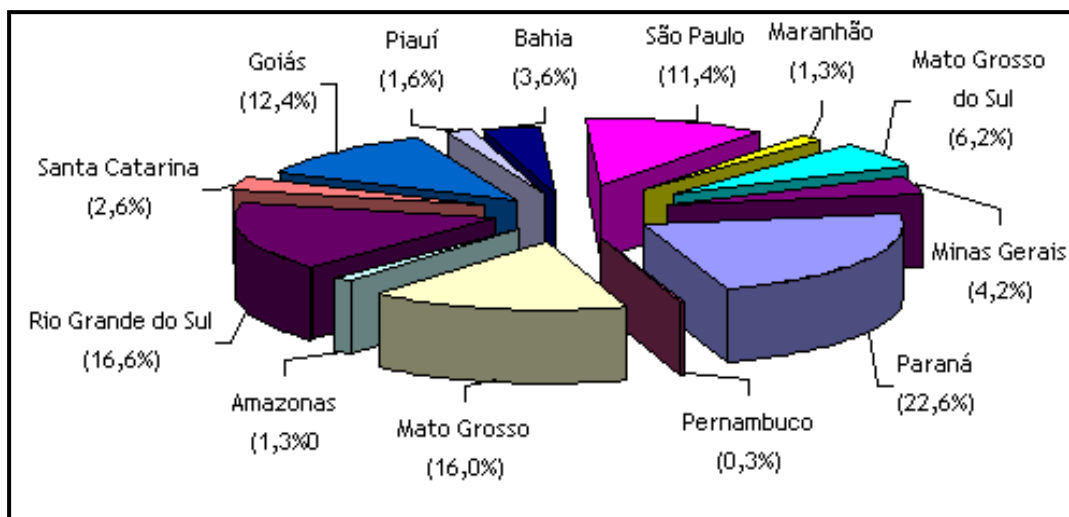


FIGURA 2.10: Percentual de produção de biodiesel por estado brasileiro.
FONTE: ANP(2009).

Para o uso e a comercialização do biodiesel é necessária inicialmente a purificação do óleo vegetal, visando à retirada de impurezas e posterior adequação as normas estabelecidas pela ANP na resolução N°07.

Esse processo de purificação pode ser realizado através de lavagem com água, purificação a seco ou com o uso de resinas de troca iônica.

É descrito por Faccini (2008) que se tem testado também uma purificação com a utilização de adsorventes orgânicos, como por exemplo, a casca de arroz, por apresentar 60% de sílica, e ser facilmente obtido como resíduo da indústria de arroz.

É possível a produção de biodiesel por transesterificação, também chamada de alcoolise de óleos vegetais e/ou gorduras animais, ou pela esterificação utilizando catalisador ácido, básico e enzimático, segundo Cordeiro (2011).

2.4.1.1. O PROCESSO DE DEGOMAGEM

A degomagem é um processo de refino do óleo bruto. Degomar um óleo significa retirar deste todas as impurezas, fosfatídeos (gomas) e substâncias coloidais existentes, definido por Moretto (1998).

O princípio fundamental utilizado na degomagem é a hidrofiliabilidade que os fosfatídeos tem e sua facilidade de se hidratarem em relação a hidrofobicidade que o óleo possui com a água, logo a água ao percolar o óleo arrasta com ela os fosfatídeos.

A figura 3.6 apresenta o processo de degomagem com água do óleo de oiticica.

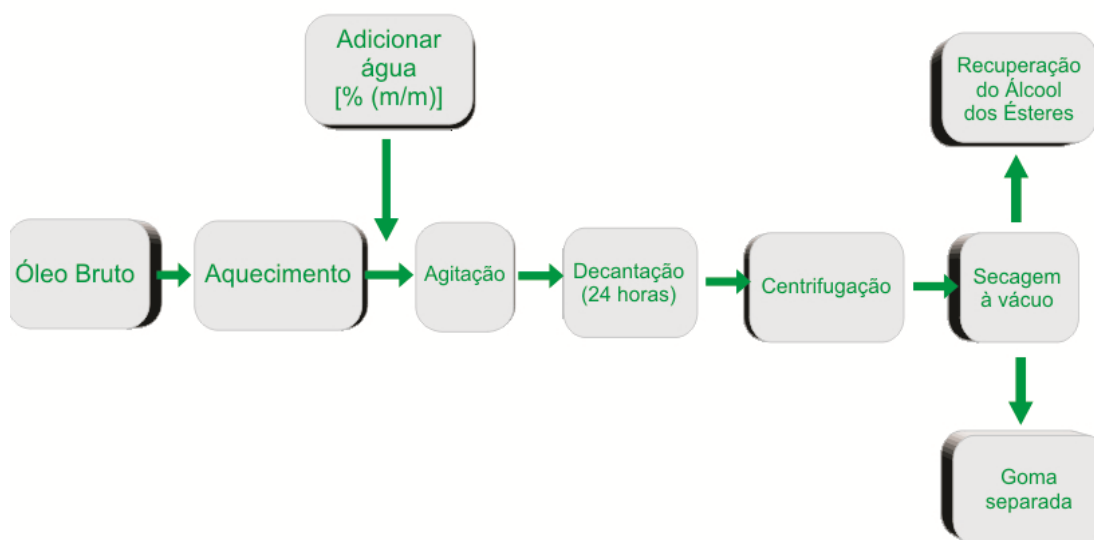


FIGURA 2.11: Fluxograma do processo de degomagem aquosa do óleo de oiticica, adaptado de MORETTO (1998).

2.4.1.2. O PROCESSO DE ESTERIFICAÇÃO

É uma reação química reversível na qual um ácido graxo reage com um álcool produzindo um éster e água

O processo de esterificação, como mostra a figura 2.12, consiste em substituir uma hidroxila (OH^-) de um ácido graxo por um radical alcoila (OR_1^-), formando éster e água; esta reação é reversível sendo o parâmetro principal para o equilíbrio da mesma a quantidade de álcool utilizado. A reação inversa a esterificação é chamada de hidrólise, Silva(2008) e Pedrosa (2009).

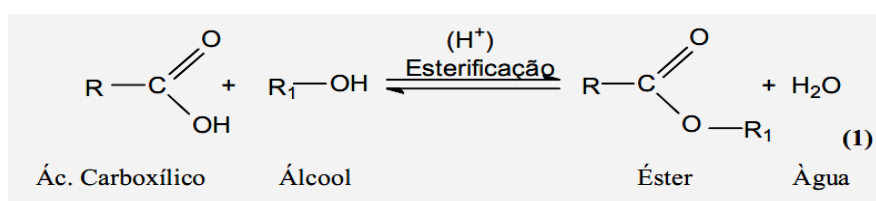


Figura 2.12. Reação de Esterificação.

A figura 2.13 mostra uma molécula de óleo vegetal que é formada por três ésteres ligados a uma molécula de glicerina, o que faz dele um triglicerídeo.

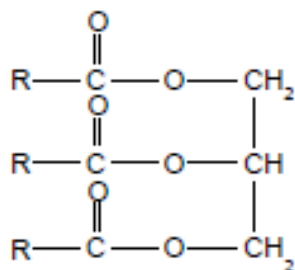


FIGURA 2.13: Molécula de Triglicerídeo

ESTERIFICAÇÃO ÁCIDA DO ÓLEO DE OITICICA

A esterificação do óleo de oiticica ocorre através da adição de um álcool, etanol/metanol, ao óleo, na presença de um catalisador ácido, o ácido metilsulfônico, onde se obtém um álcool e libera-se água, como mostra a figura 3.9.

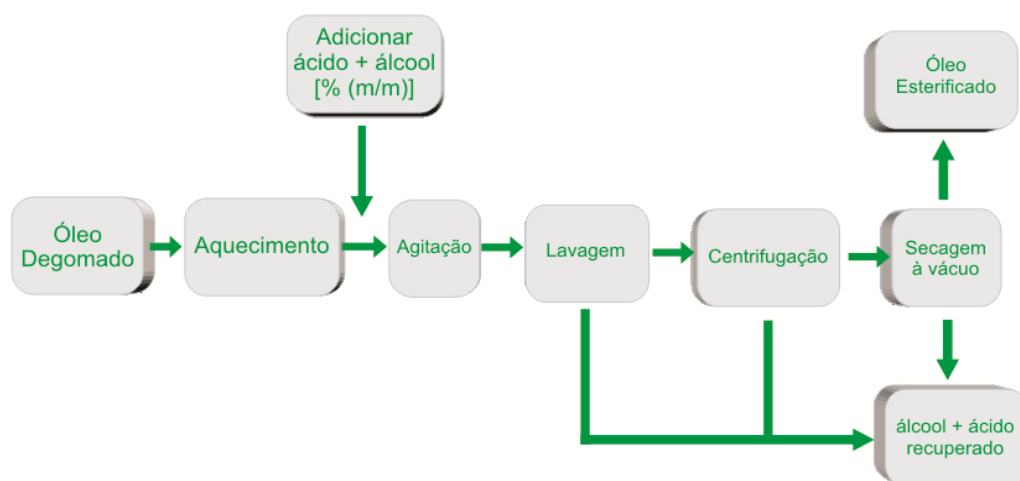
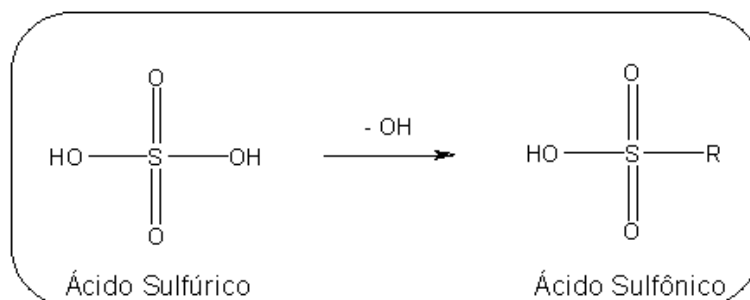


FIGURA 2.14: Processo de esterificação a partir de um óleo degomado.

O ácido metilsulfônico foi utilizado como catalisador, por ser um ácido orgânico. Por ser um ácido fraco ele atua nas duplas ligações liberando as carbonilas para em seguida o álcool (metanol) poder atuar nestas carbonilas e

esterificar estes ácidos graxos, buscando neutralizar os ácidos graxos livres, diminuindo assim a acidez do óleo.

Os ácidos sulfônicos são compostos orgânicos derivados do ácido sulfúrico (H_2SO_4) pela substituição de uma hidroxila ($-\text{OH}$) por radical derivado de hidrocarboneto.



De acordo com R, têm-se diferentes tipos de ácidos sulfônicos, por exemplo, $\text{CH}_3\text{OSO}_3\text{H}$ é o ácido metilsulfônico.

2. 4.1.3. TRANSESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO VEGETAL

O processo para a transformação do óleo vegetal em biodiesel chama-se transesterificação. A transesterificação (Figura 2.15) nada mais é do que a separação da glicerina do óleo vegetal. Cerca de 20% de uma molécula de óleo vegetal é formada por glicerina. A glicerina torna o óleo mais denso e viscoso. Durante o processo de transesterificação, a glicerina é removida do óleo vegetal, deixando o óleo mais fino e reduzindo a viscosidade, Biodieselbr.com (2009). A transesterificação é realizada a partir dos ésteres produzidos na reação de esterificação.

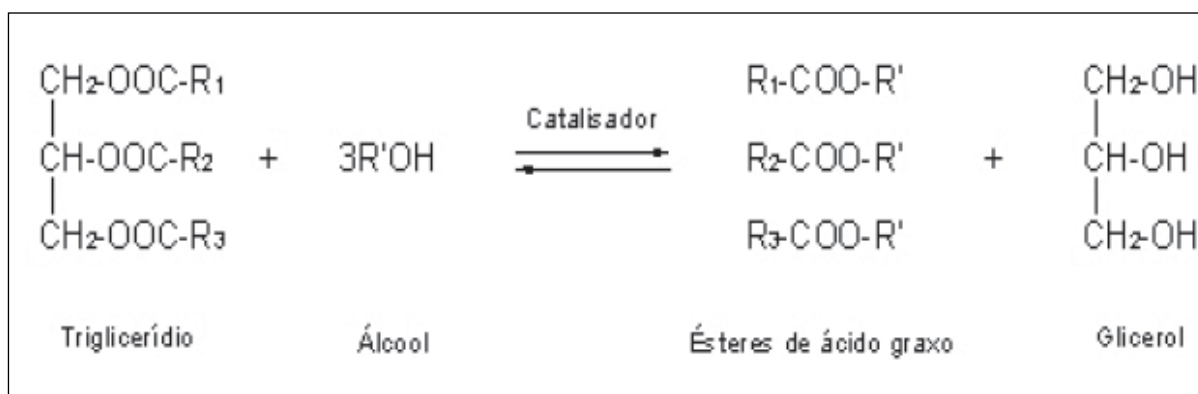


FIGURA 2.15: Reação de transesterificação.

Segundo Melo(2007) a transesterificação é uma reação de equilíbrio e a transformação ocorre essencialmente misturando os reatantes. Entretanto, a presença de um catalisador (tipicamente um ácido ou uma base forte) acelera consideravelmente o ajuste do equilíbrio. Schuchardt et al.(1998) diz que a fim de conseguir um rendimento elevado do éster, o álcool tem que ser usado em excesso. O catalisador é usado com a finalidade de acelerar a reação.

A reação de transesterificação, figura 2.16, pode ser realizada utilizando tanto catalisadores homogêneos quanto heterogêneos – tanto ácidos quanto básicos. O emprego da catálise básica homogênea é indicada para processos industriais por apresentar rendimentos elevados em tempos reduzidos. Porém apresenta o inconveniente de saponificar o óleo na presença de ácidos graxos livres e/ou água no meio reacional, Schuchardt (2006).

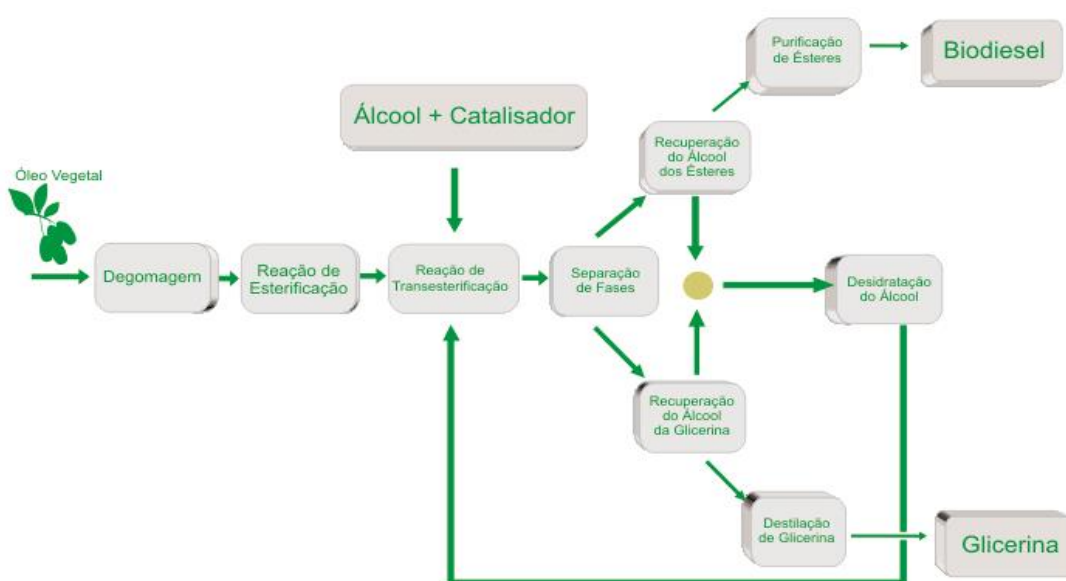


FIGURA 2.16: Processo de produção de biodiesel via esterificação seguida de transesterificação. Adaptado de Parente (2009).

A presença de ácidos graxos livres nos óleos vegetais torna inviável o uso de catalisadores homogêneos básicos, pois provoca a produção de sabão (Figura 2.17) o que compromete o rendimento do processo. Para os casos de óleos vegetais com elevada quantidade de ácidos graxos livres é indicado o uso de catalisadores heterogêneos ácidos, os quais apresentam como vantagem a redução do número de etapas de purificação dos produtos e também apresentam a vantagem de serem reutilizados, Schuchardt (2006).

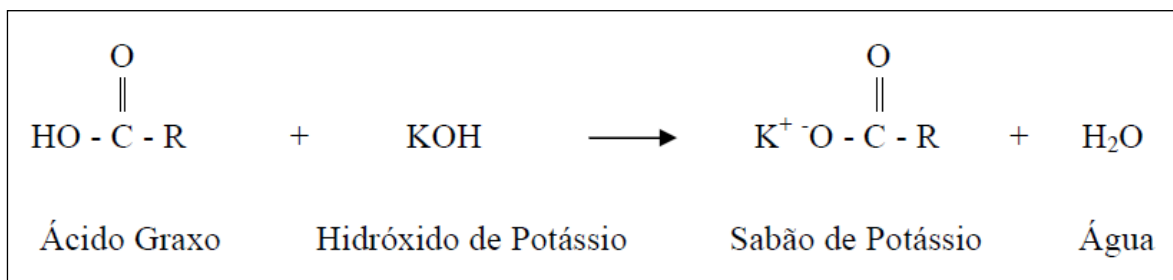


FIGURA 2.17: Reação de saponificação.
 FONTE: MELO, 2007.

O biodiesel é um combustível que permite o estabelecimento de um ciclo fechado de carbono (Figura 2.18) no qual se absorve o CO₂ quando a planta cresce e o mesmo é liberado quando o biodiesel é queimado na combustão do motor, Andrade et.al.(2008).

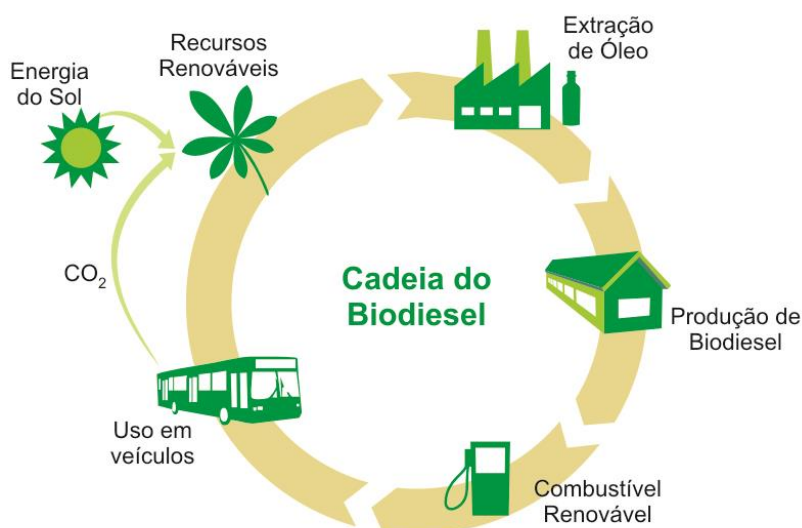


FIGURA 2.18: Ciclo de carbono da cadeia produtiva do biodiesel.

Estado-da-arte

Pereira (2010) descreve em seu artigo alguns fatores importantes a serem considerados sobre a qualidade e armazenamento de óleos vegetais. Ele descreve que o índice de acidez e o índice de saponificação são alguns dos parâmetros que avaliam a qualidade e o armazenamento dos óleos.

Ainda em seu artigo, e publicado também por Faroni et al (2009), o índice de acidez do óleo expressa a presença de ácidos graxos livres. Sabe-se que valores elevados de índice de acidez indicam baixa qualidade do óleo, que por sua vez revela qualidade inferior da matéria-prima, manejo inadequado ou falta de controle durante o processamento. Enquanto que o índice de saponificação demonstra a presença de óleos e gorduras de alta proporção de ácidos graxos, de baixo peso molecular. Quanto menor o peso molecular do ácido graxo, maior será o índice de saponificação.

Pereira (2010) analisou o índice de acidez do óleo extraído de grãos recém-extraídos e de grãos armazenados por um período de 250 dias. Foi observado que a acidez do óleo aumentou após o período de armazenamento indicando que o estado de conservação do óleo está intimamente relacionado com a natureza e qualidade da matéria-prima, e principalmente, com as condições de conservação desta.

De acordo com Seravalli (2004) publicado no artigo de Pereira (2010), a reação de saponificação pode estabelecer o grau de deterioração e a estabilidade do óleo. Observou-se que não houve alteração significativa no índice de saponificação em relação ao período de armazenamento.

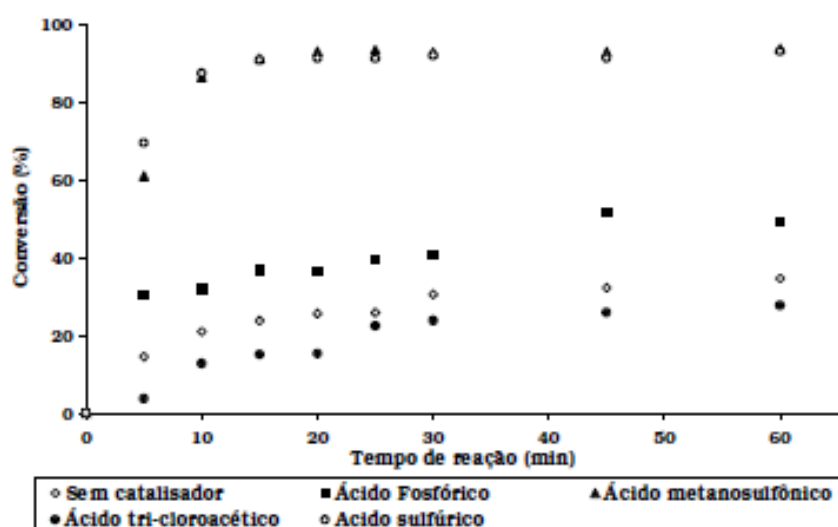
A qualidade do óleo é medida pela quantidade de ácido graxo, porém alguns óleos, como o de girassol, para melhorar esta qualidade precisam de um tratamento de refino, conhecido como degomagem.

Vieira (2009) tratou o óleo de girassol por degomagem, este adicionou 3% de água pré-aquecida a mesma temperatura do óleo, 60°C, e agitou por 20 minutos a 300 rpm. Em seguida caracterizou-se este óleo através dos índices de acidez e saponificação para controle de qualidade do mesmo. Observou-se que após o processo de degomagem o óleo apresentou melhoria nas características físico-químicas analisadas, evidenciando que o processo foi eficiente.

Segundo (FACCINI, 2008) vem-se testando também uma purificação de óleos com a utilização de adsorventes orgânicos, como por exemplo, a casca de arroz, por apresentar 60% de sílica, e ser facilmente obtido como resíduo da indústria de arroz.

Após a etapa de purificação/refino o óleo é submetido a um pré-tratamento catalisado por ácido para tratamento, chamado de esterificação.

A esterificação, estudada por Camacho (2005) difere da transesterificação por partir de ácidos graxos livres, ao invés de triglicerídeos. Utilizou-se uma esterificação etílica e metílica catalisada por catalise ácida homogênea. Entre os catalisadores homogêneos ácidos testados temos o ácido sulfúrico e o ácido metanosulfônico. O percentual de catalisador utilizado foi de 0,1% em massa, e a agitação de 500rpm. O tempo de reação foi de 60 minutos com retirada de alíquotas para análise de acidez.



Curvas de conversão dos ensaios com metanol.

Conclui-se com este artigo que o catalisador é importante na reação de esterificação, como mostrado nos resultados que os catalisadores ácidos utilizados aumentaram o rendimento da reação, quando comparados às reações sem catalisador.

Concluem-se ainda neste trabalho que os melhores catalisadores ácidos homogêneos para a esterificação de ácido graxo de palma são os ácidos sulfúrico e metano sulfônico, sendo que o último ainda apresenta a vantagem de ser menos tóxico e corrosivo.

Para óleos vegetais com elevada quantidade de ácidos graxos livres é indicado o uso de catalisadores heterogêneos ácidos, os quais apresentam como vantagem a redução do número de etapas de purificação dos produtos e também apresentam a vantagem de serem reutilizados. Schuchardt (2006) desenvolveu um catalizador heterogêneo ácido, a zircônia sulfatada, a qual foi sintetizada por um método que não utiliza solvente. Ela foi sintetizada a partir da mistura sólida de oxicloreto de zircônio e sulfato de amônio, que após a homogeneização foi calcinada a 600°C por 5 horas. A atividade catalítica da zircônia sulfatada apresentou-se dependente da temperatura reacional sendo a temperatura de 150°C, o percentual de catalizador de 5% e o tempo de reação de 2 horas, o melhor resultado, 99,8% de rendimentos de ésteres metílicos. Enquanto que a temperatura de 120°C, o percentual de catalizador de 5% e o tempo de reação de 1 hora, o rendimento de ésteres metílicos alcançado foi de 98,6%. Tendo como inconveniente a rápida desativação, podendo ser reutilizada três vezes, porém com rendimentos mais baixos a cada reciclagem, 36%, 11,9% e 5,7%, respectivamente. Uma grande vantagem deste catalisador é a possibilidade de ser utilizado na reação de transesterificação de óleos vegetais e simultaneamente na reação de esterificação dos ácidos graxos livres presentes nesse óleo.

2.5. CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO ÓLEO

Os óleos vegetais são substâncias hidrofóbicas, ou seja, insolúveis em água, constituídos por misturas de triglicerídeos. Os ácidos graxos constituintes dos triglicerídeos diferem entre si devido ao comprimento da cadeia carbônica e ao número e posição das duplas ligações. Além das configurações, Cis ou Trans. Estas diferenças refletem-se nas propriedades físicas do óleo como ponto de fusão, viscosidade e densidade, Vieira (1990).

A caracterização do óleo de oiticica foi realizada de acordo com as normas ASTM e AOCS, conforme tabela 2.7.

Tabela 2.7: Parâmetros físico-químicos analisados e as normas utilizadas.

| Parâmetros | Normas |
|--|---------------|
| Massa Específica, 20 °C (g/m ³) | ASTM D 4052 |
| Viscosidade Cinemática a 40°C (mm ² /s) | ASTM D 446 |
| Índice de acidez (mg KOH/g óleo) | AOCS Ca5a-40 |
| Índice de Saponificação | AOCS Cd 3-25 |
| Índice de éster (mg KOH/g) | MORETTO, 1996 |
| Ácidos Graxos Livres (%) | MORETTO, 1996 |

2.5.1. DENSIDADE DO ÓLEO DE OITICICA

A densidade que é uma propriedade da matéria que relaciona massa e volume, ou seja, ela define a quantidade de massa de uma substância contida por unidade de volume. Em outras palavras, ela define a quantidade de massa de uma substância contida por unidade de volume (Densidade = massa / volume). Desta forma pode-se dizer que a densidade mede o grau de concentração de massa em determinado volume.

De acordo com Filho (2007) a densidade do óleo de varia com o reagente utilizado na extração do óleo conforme apresentado na tabela 2.8 abaixo:

Tabela 2.8 Variação da densidade do óleo de acordo com o tipo de extração utilizada.

| Tipo de Extração | Densidade (g/cm³) |
|-----------------------------|-------------------------------------|
| Extração com Água | 0,960 |
| Extração com Álcool Etílico | 0,969 |
| Extração com Hexano | 0,953 |

Fonte :Filho (2007)

Em relação à variação da densidade com a temperatura EMBRAPA (2007) define que quanto maior a temperatura menor será o valor de densidade, conforme tabela 2.9.

Tabela 2.9 Variação da densidade do óleo em relação à temperatura.

| Temperatura | Faixa de densidade (g/cm³) | Densidade média (g/cm³) |
|--------------------|--|---|
| Densidade a 25°C | 0,958 a 0,971 | 0,960 |
| Densidade a 40°C | 0,947 a 0,960 | 0,953 |

Fonte: EMBRAPA, 2007

2.5.2. VISCOSIDADE

A viscosidade do óleo de oiticica está ligada diretamente com a composição do óleo, com as insaturações existentes no óleo e também com o tamanho da cadeia carbônica do óleo.

A viscosidade, característica física que mede a resistência ao escoamento do fluido, constitui uma propriedade específica dos óleos vegetais. Ela está relacionada com a cadeia de ácidos graxos dos triglicerídeos. A viscosidade diminui à medida que aumenta a insaturação da cadeia o que a caracteriza como sendo função do comprimento da cadeia de ácidos graxos, das dimensões da molécula e de sua orientação. É de considerável influência no mecanismo de atomização do jato de combustível, ou seja, no funcionamento do sistema de injeção. Quanto maior a viscosidade do biodiesel maior será a tendência de cristalização e aglomeração de cristais no motor. A deformação de um líquido é caracterizada por leis que descrevem a variação contínua da taxa de deformação em função das forças ou tensões aplicadas, Machado(2002).

De acordo com Machado (2002), a viscosidade de um fluido pode ser definida como sendo a propriedade que o mesmo apresenta em oferecer uma maior ou menor resistência à deformação, quando sujeito a esforços de escorregamento.

A viscosidade dos fluidos pode ser afetada pelos seguintes fatores: Composição, temperatura, pressão, taxa de cisalhamento e tempo. Logo, pode ser representada conforme abaixo :

$$\mu = f (C, T, P, \gamma, t)$$

A viscosidade cinemática é expressa normalmente em unidades centiStoke (cSt = mm²/s) e é obtida pela medição do tempo de escoamento do fluido por gravidade ao longo de um tubo capilar. Pode ser apresentada pelos valores encontrados a 40°C ou a 100°C.

2.5.3. ÍNDICE DE ACIDEZ

O índice de acidez determina a quantidade de ácidos graxos livres existentes no óleo vegetal.

Considera-se apropriado para produção de biodiesel um óleo com índice de acidez de 2 mg KOH/g ou 1% de acidez.

O índice de acidez é uma propriedade química do óleo. Esta medida é o número de miligramas de hidróxido de Potássio (KOH) necessários para neutralizar os ácidos livres de um grama de gordura. O índice de acidez determina a quantidade de ácidos graxos livres existentes no óleo vegetal. A acidez livre é uma variável que está intimamente relacionada com a qualidade da matéria-prima utilizada, uma vez que é decorrente da hidrólise parcial dos glicerídeos, Moretto(1998).

2.5.4. ÍNDICE DE SAPONIFICAÇÃO

Indica a qualidade do óleo. O índice de saponificação é definido como o número de mg de KOH necessário para neutralizar os ácidos graxos, resultantes da hidrólise de 1g da amostra.

É uma indicação da quantidade relativa de ácidos graxos de alto e baixo peso molecular, pois é inversamente proporcional ao peso molecular médio dos ácidos graxos dos glicerídeos presentes.

A ANVISA classifica um óleo como de boa qualidade quando compreendido seu índice de saponificação entre 160 e 190 mgKOH/g.

2.5.5. ÍNDICE DE ÉSTER

O Índice de Éster de óleo vegetal indica a quantidade de triglicerídeo presente na amostra. A Tabela 2.10 mostra o índice de Éster de alguns óleos vegetais.

Tabela 2.10: índice de Éster de alguns óleos vegetais.

| Óleo Vegetal | Índice de Éster (mg KOH/g) |
|-------------------------|----------------------------|
| Óleo de Soja | 177,66 ± 1,96 |
| Óleo de Andiroba | 191,97 ± 1,88 |
| Óleo de Oiticica | 167,93 ± 0,68 |

Fonte: SILVA, 2005.

2.5.6. RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR – RMN ^1H e ^{13}C

A Ressonância magnética nuclear é uma técnica que permite determinar propriedades de uma substância através do correlacionamento da energia absorvida contra a frequência, na faixa de megahertz (MHz) do espectromagnético, caracterizando-se como sendo uma espectroscopia.

A Ressonância magnética nuclear é uma técnica que permite determinar propriedades de uma substância através do correlacionamento da energia absorvida contra a frequência, na faixa de megahertz (MHz) do espectromagnético, caracterizando-se como sendo uma espectroscopia.

3. Procedimento Experimental

3.1. MATERIAIS UTILIZADOS

O óleo de oiticica foi o óleo vegetal utilizado neste trabalho como matéria-prima para produção de biodiesel. Foi adquirido da empresa Resibras, localizada em Fortaleza no estado do Ceará.

O álcool utilizado é o metanol de pureza analítica, e o etanol absoluto de pureza analítica. Como catalisador ácido para o processo de esterificação foi utilizado o ácido metanosulfônico.

Materiais Utilizados:

- Óleo de oiticica
- Agente degomante: água, ácido cítrico e fosfórico
- Ácido metilsulfônico
- Solução alcoólica KOH

Devido às características particulares de alta viscosidade e elevada acidez deste óleo, foi inicialmente realizado o processo de purificação, através de degomagem, seguida de uma esterificação ácida, caracterização físico-química antes e após o processo de degomagem.

A metodologia desenvolvida neste trabalho e na caracterização está adequada para tratar os problemas de viscosidade e acidez do óleo.

3.2. PROCESSO DE DEGOMAGEM DO ÓLEO DE OITICICA

Neste trabalho foi utilizada uma degomagem aquosa com adição de 10% de água, em relação à massa de óleo, ao óleo aquecido a 70°C e agitação de 400 rpm durante 30 minutos. A separação das gomas ocorreu por decantação seguida de centrifugação. Adaptado dos métodos de Moretto (1998).

Foi também realizado neste trabalho uma degomagem com ácido fosfórico a qual é um método de degomagem que utiliza 0,1% de ácido fosfórico numa concentração de 85%, que é misturado com o óleo bruto à temperatura de 70°C. A separação das gomas foi por decantação seguida de centrifugação. Em seguida faremos uma degomagem aquosa utilizando uma adição de 10 % de água, em relação à massa de óleo, ao óleo aquecido a 70°C e agitação de 400 rpm durante 30

minutos. A separação das gomas foi por decantação seguida de centrifugação. Adaptado dos métodos de Paulino (2008).

3.3. PROCESSO DE ESTERIFICAÇÃO ÁCIDA DO ÓLEO DE OITICICA

A esterificação realizada usou como catalisador um ácido sulfônico, o metanosulfônico. Analisaram-se as proporções de 0,1 e 0,7% de ácido com ponto intermediário de 0,4%. Aquecimento de 35 e 75°C, velocidade de agitação de 400 RPM. Utilizou-se uma relação Álcool:Óleo de 6:1 e 12:1 e tempo de agitação de 60 minutos, com retirada de alíquotas nos tempos de 5,10,15,30,45,60 minutos, para estudo cinético da reação. A separação das fases ocorreu por decantação.

A esterificação foi realizada em um reator de vidro de 3 bocas, imerso em um banho térmico, aquecendo o óleo na temperatura desejada (35°C ou 75°C), em seguida é adicionado o álcool+ catalisador ácido, sob agitação por uma hora. As alíquotas retiradas foram tituladas manualmente para acompanhamento do comportamento da acidez.



3.4. METODOLOGIA DE ANÁLISES

As análises físico-químicas e reológicas utilizadas no óleo e no biodiesel produzido foram:

Os físico-químicos são cromatografia para análise de composição de ésteres presentes, índice de acidez para acompanhamento da acidez e cinética da reação, Infravermelho e Ressonância Magnética Nuclear (RMN) para análise dos grupos de ésteres presentes no óleo

A análise reológica utilizada foi a viscosidade cinemática para determinação da viscosidade aparente do óleo, realizada pela norma ASTM D445.

3.4.1. ÍNDICE DE ACIDEZ

O índice de acidez é definido como o número de mg de KOH necessária para neutralizar os ácidos graxos livres de 1g de amostra de óleo.

A análise de acidez utilizada neste estudo foi realizada pelo método de titulação manual. Onde pesa-se 2g de amostra de óleo, em um erlenmeyer, adiciona-se 25 ml de éter:álcool(2:1). Adiciona-se 2 gotas de indicador fenolftaleína e agita-se a mistura, titula-se a mistura com hidróxido de sódio 0,1N até a solução adquirir uma coloração rósea.

Estas análises de acidez tanto do óleo bruto comercial quanto do esterificado foram realizadas no laboratório de tecnologias limpas do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco.

Cálculo para o Índice de Acidez:

$$\text{Acidez} = \frac{\text{Vol}_{\text{NaOH(gasto)}} \times 7,05(\text{mg KOH/g})}{\text{Massa (g)}}$$

Sendo,

$\text{Vol}_{\text{NaOH(gasto)}}$ = Volume gasto de hidróxido de sódio 0,1N na titulação;

F = Fator de correção da solução de hidróxido de sódio;

Massa (g) = Massa de óleo pesada em gramas

3.4.2. MASSA ESPECÍFICA (DENSIDADE)

A massa específica do óleo foi medida a 20°C em um densímetro de bancada Anton Paar DMA 4500, de acordo com a norma ASTM D 4052.

Esta análise foi realizada no Laboratório de Combustíveis (LAC) do departamento de Engenharia Química da UFPE.

3.4.3. VISCOSIDADE CINEMÁTICA

A viscosidade cinemática do óleo foi medida a 40°C em um viscosímetro Cannon-Fenske empregando um banho Koehler modelo K23800, conforme a norma ASTM D 446.

O método de análise consiste em medir o tempo que um volume de líquido fluindo, por gravidade, através do viscosímetro Cannon-Fenske em banho termostático aquecido a 40 ° C ultrapassa os bulbos calibrados. Cada bulbo possui uma constante e para calcular a viscosidade multiplicamos o tempo obtido pela constante capilar do bulbo.

A viscosidade dinâmica pode ser obtida pela multiplicação da viscosidade cinemática medida pela densidade do líquido.

Estas análises foram realizada no Laboratório de Combustíveis do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco.

5.6.4.5 ÍNDICE DE SAPONIFICAÇÃO

O método para calcular o índice de saponificação consiste em aquecer a amostra de óleo com solução alcoólica de KOH em banho-maria com refluxo, por 1 hora. Em seguida resfria a amostra e adiciona o indicador, fenolftaleína, e titula com ácido clorídrico padronizado, o final da titulação se dá pelo desaparecimento da coloração rósea. Repeti o mesmo procedimento para o branco.

$$IS = \frac{(V_1 - V_2) \times f \times 28}{M}$$

Sendo,

IS = é o índice de saponificação;

28 = é o equivalente grama do KOH;

V1 = é o volume, em mL, da solução de HCl, usada no teste em branco;

V2 = é o volume, em mL, da solução de HCl, usada no teste com óleo;

f = é o fator de correção da solução de HCl 0,5N;

M = é a massa, em g, da amostra

Esta análise foi realizada de acordo com a norma AOCS- Cd-3-25. Tendo sido realizada no laboratório de tecnologias limpas.

3.4.4. ÍNDICE DE ÉSTER

O Índice de Éster foi calculado utilizando os valores obtidos do índice de Acidez e do índice de Saponificação, onde:

$$\text{Índice de Éster} = \text{Índice de Saponificação} - \text{Índice de Acidez}$$

3.4.5. PERCENTUAL DE ÁCIDOS GRAXOS LIVRES (%AGL)

A Acidez do óleo vegetal também pode ser expressa em termos de porcentagem de ácidos graxos livre (%AGL). O índice de ácidos graxos livres calculada como ácido oleico, seguindo a fórmula abaixo:

$$\%AGL = 0,503 \times \text{Índice de Acidez}$$

3.4.6. ANÁLISES TERMOGRAVIMÉTRICAS

As análises termogravimétricas foram realizadas em um equipamento Perkin Elmer STA6000 com cadinho de cerâmica, taxa de aquecimento de 10°C/minutos compreendendo a faixa de temperatura de 30°C até 800°C. O tempo da análise foi de 2 horas e 30 minutos.

3.4.7. ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO

A caracterização do óleo vegetal de oiticica por espectroscopia na região do infravermelho realizou-se em um espectrômetro de marca Brucker, modelo IFS66, usando janela de brometo de potássio. A faixa de análise foi de 4000 a 400 cm⁻¹.

Esta análise foi realizada na Central Analítica do Departamento de Química fundamental da Universidade Federal de Pernambuco.

3.4.8 RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR – RMN ¹H e ¹³C

O óleo bruto e os degomados foram analisados por espectroscopia de RMN de ¹H e de ¹³C, utilizando CDCl₃ como solvente, tanto para o óleo bruto comercial, como para os degomados. Os espectros foram obtidos com um espectrômetro de RMN modelo Varian Unity Plus 300, operando a 300 MHz e 75 MHz para os núcleos de ¹H e de ¹³C, respectivamente. Estas análises foram realizadas na Central Analítica do departamento de química fundamental da UFPE.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO DE OITICICA BRUTO

A caracterização do óleo de oiticica bruto está descrita na tabela 4.1, a qual apresenta os ensaios de acidez, densidade, viscosidade, índice de saponificação, índice de éster e %Ácido Graxo Livre.

Tabela 4.1: Caracterização do óleo de oiticica bruto.

| Parâmetros | Valores |
|--|------------------|
| Massa Específica, 20 °C (g/m ³) | 0,9777 ± 0,00007 |
| Viscosidade Cinemática a 40°C (mm ² /s) | 593,38 |
| Índice de acidez (mg KOH/g óleo) | 15,92± 0,109 |
| Índice de Saponificação | 183,22 ± 0,62 |
| Índice de éster (mg KOH/g) | 167,93 ± 0,68 |
| Ácidos Graxos Livres (%) | 7,69 ± 0,031 |
| Cor* | Castanho |
| Odor* | Cítrico forte |

OBS: As análises foram realizadas em triplicata para cálculo estatístico, exceto a viscosidade cinemática.

*Testes Organolépticos.

O índice de ester de óleo vegetal indica a quantidade de triglicerídeo presente na amostra. Na tabela 4.2 é apresentado um comparativo do índice de ester do óleo de oiticica com alguns óleo vegetais. O índice de éster do óleo de oiticica está próximo ao de soja e seu valor alto indica que ele pode ser utilizado para esterificação podendo apresentar bons rendimentos de reação.

Tabela 4.2: Índice de Éster de do óleo de Oiticica bruto.

| Óleo Vegetal | Índice de Éster (mg KOH/g) |
|-------------------------|----------------------------|
| Óleo de Oiticica | 167,93 ± 0,68 |

Fonte: SILVA, 2005.

Considera-se apropriado para produção de biodiesel um óleo com índice de acidez de 2 mg KOH/g ou 1% de acidez, o óleo de oiticica apresentou um índice de acidez de 15,92 mg KOH/g ou 7,96% (tabela 6.1) indicando a necessidade de tratamento por esterificação.

4.2. DEGOMAGEM

O óleo de oiticica foi submetido a três metodologias de degomagem diferentes: degomagem com água, método adaptado de Moretto (1998) e Melo (2006), degomagem com ácido fosfórico, método adaptado de Moretto (1998) e degomagem com ácido cítrico, método adaptado de Valle (2007). Os métodos, já descritos, foram adaptados devido às características de elevada acidez e viscosidade do óleo de oiticica. A figura 4.1 mostra os valores de acidez do óleo em cada processo de degomagem.

Moretto (1998) diz que a densidade para os triglicerídeos é diretamente proporcional ao seu peso molecular e inversamente proporcional ao grau de insaturação deste, logo quanto menor o peso molecular do triglicerídeo menor será a sua densidade e quanto maior o grau de insaturação menor a densidade.

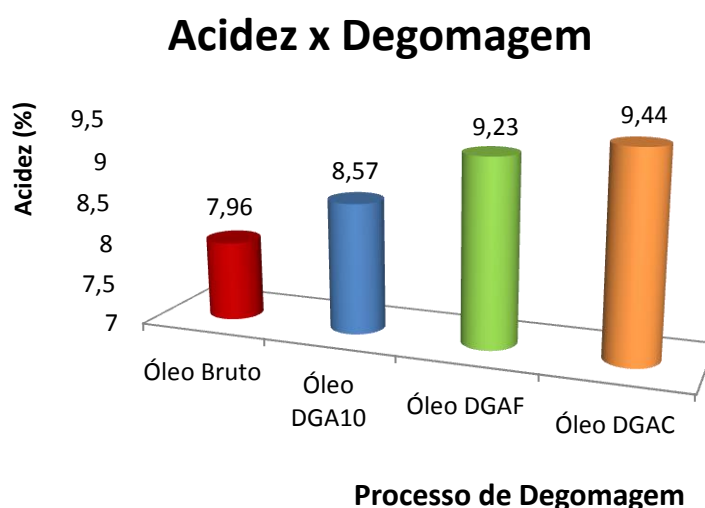


Figura 4.1: Acidez do óleo para cada tipo degomagem realizada.

Pela Figura 6.1 e pela tabela 4.3 observa-se que a degomagem que obteve menor percentual de acidez foi também a realizada com água.

Tabela 4.3: Densidade a 20°C por degomagem.

| Tipo de Óleo | Densidade a 20°C |
|--------------|------------------|
| Óleo Bruto | 0,9777 ± 0,00007 |
| Óleo DGAF | 0,9804 ± 0,00001 |
| Óleo DGA10 | 0,9791 ± 0,00002 |
| Óleo DGAC | 0,9792 ± 0,00001 |

Quanto ao valor de densidade do óleo de oiticica bruto e degomado, não foi observado alteração significativa, estando a pequena diferença entre eles atribuída ao erro experimental.

4.3. ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO

O espectro de infravermelho visto na Figura 4.2 ilustra as bandas de absorção vibracionais na região de 2928 a 2950 cm^{-1} atribuídas as deformações axiais das ligações C–H(saturado). A absorção intensa em torno de 1742 cm^{-1} refere-se ao estiramento da ligação C=O. Confirma-se o grupo funcional dos ésteres

O

II

C – O – C pela absorção intensa em 1167 cm^{-1} (SILVERSTEIN et al., 2007).

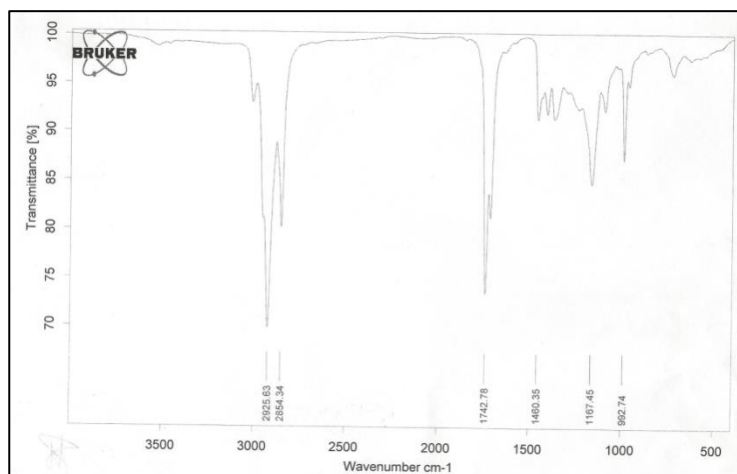


FIGURA 4.2: Espectro de Infravermelho do óleo de oiticica bruto.

Os espectros dos óleos degomados mostram que a composição do óleo se mantém. A banda de 3500 cm^{-1} é atribuída à deformação da hidroxila do grupamento ácido.

Os espectros das figuras 4.3, 4.4 e 4.5 mostram que após a degomagem há um incremento desta banda, confirmando o aumento da acidez já verificado na análise de acidez livre.

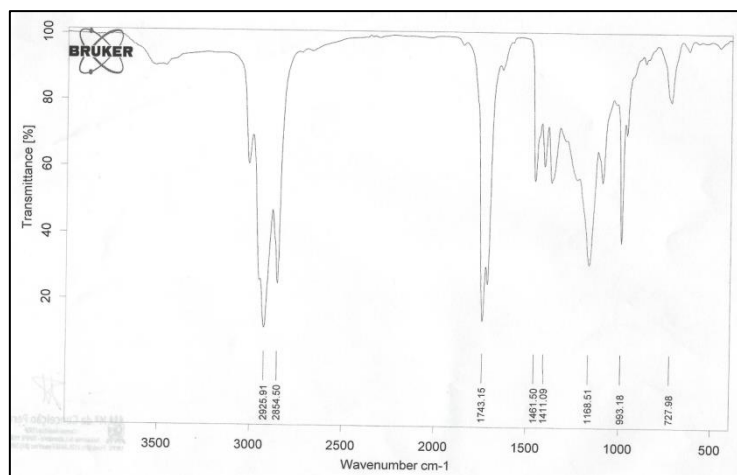


FIGURA 4.3: Espectro de Infravermelho do óleo de oitica DGA10.

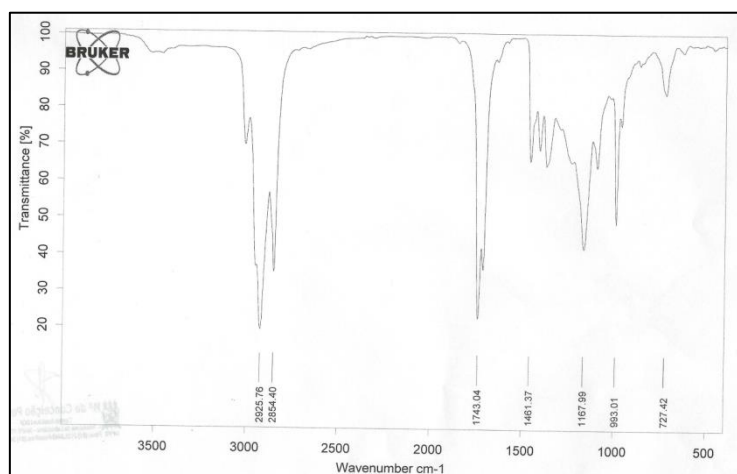


FIGURA 4.4: Espectro de Infravermelho do óleo de oitica DGAF.

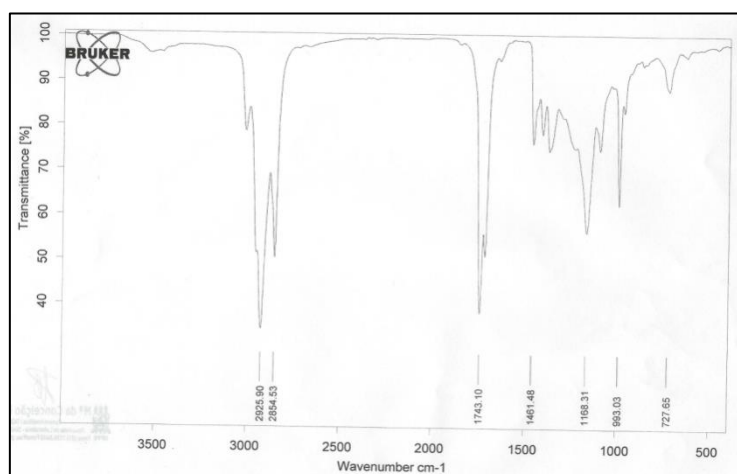


FIGURA 4.5: Espectro de Infravermelho do óleo de oitica DGAC.

RESSONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR

Os espectros de RMN de H-1 e C-13 corroboram a conclusão extraída dos espectros de infravermelho. Eles confirmam que não há mudança no perfil espectral entre o óleo bruto e os degomados.

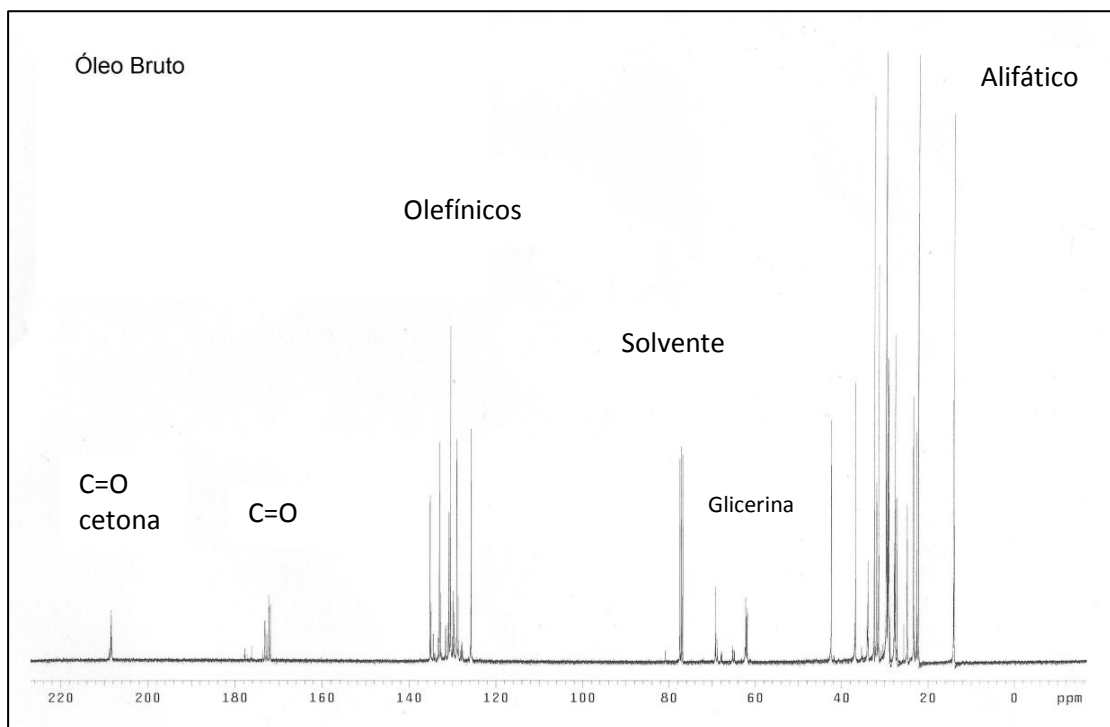


FIGURA 4.6: RMN de C-13 (100MHz, CDCl₃) do óleo de oiticica bruto.

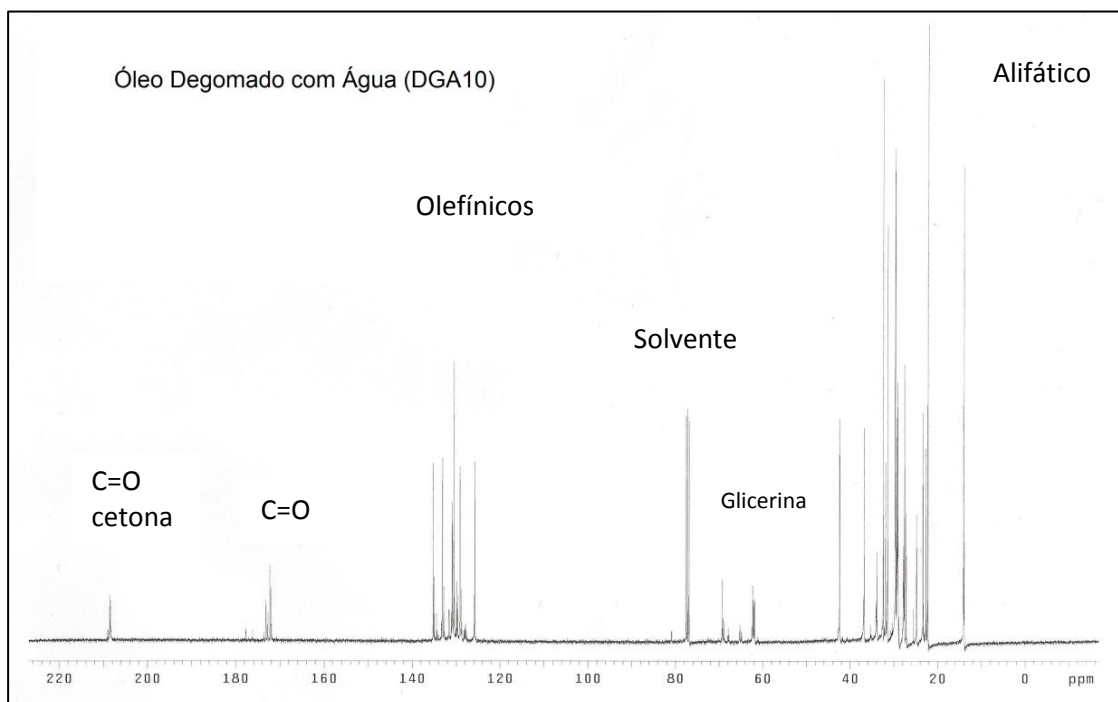


FIGURA 4.7: RMN de C-13 (100MHz, CDCl₃) do óleo de oiticica degomado com água.

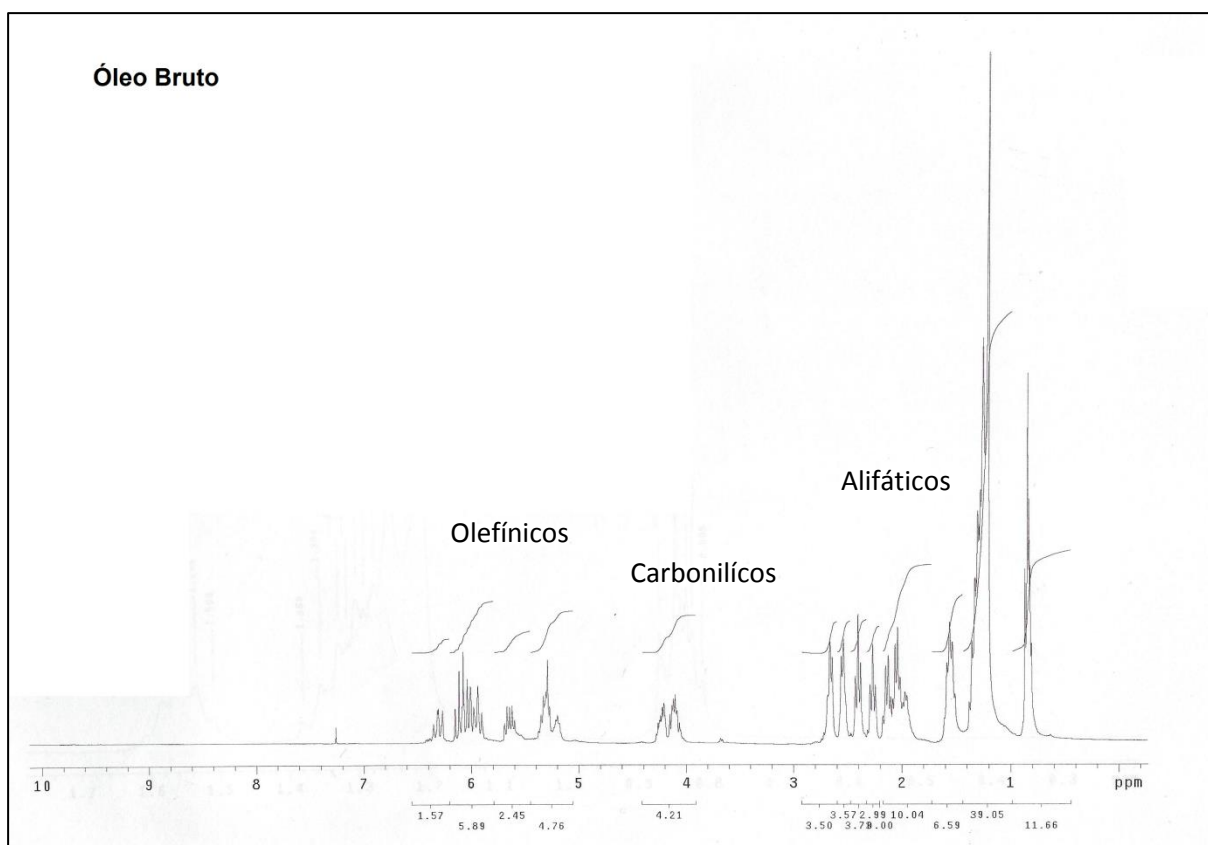


FIGURA 4.8: RMN de H-1 (400MHz, CDCl_3) do óleo de oiticica bruto

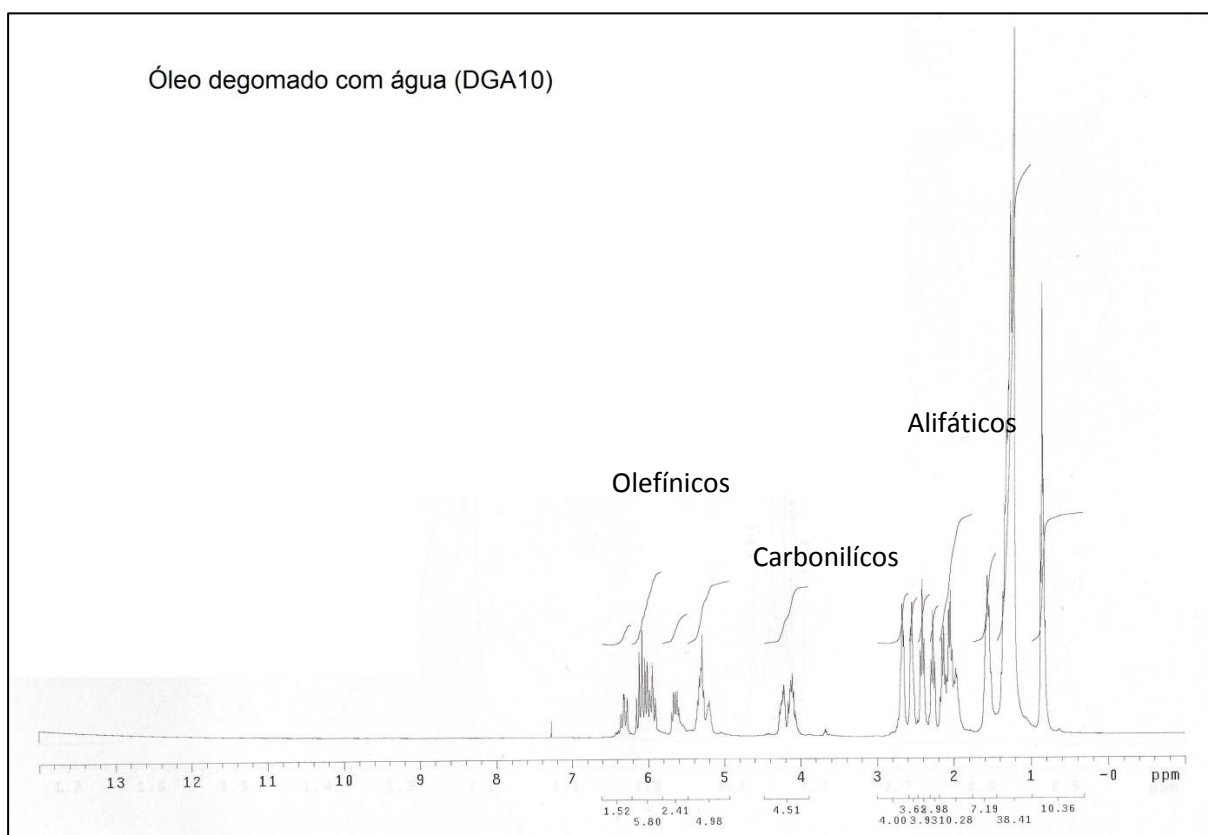


FIGURA 4.9: RMN de H-1 (400MHz, CDCl_3) do óleo de oiticica degomado com água.

4.4. ESTERIFICAÇÃO

Comparando-se o comportamento de acidez da esterificação etílica e da esterificação metílica do mesmo óleo de oiticica bruto, catalisada por ácido metilsulfônico, observou-se na Figura 4.6 que com o tipo de álcool não influencia significativamente no valor da acidez, obtendo-se os valores de acidez 3,41 % e 3,38 %, para o etanol e metanol, respectivamente.

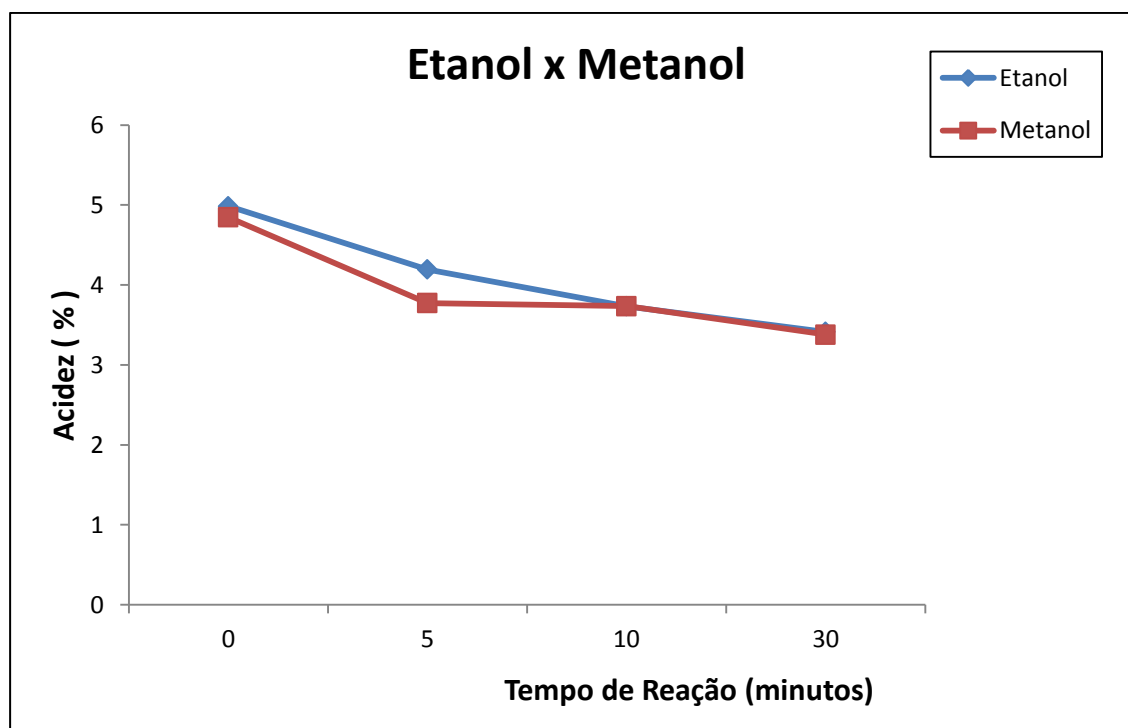


FIGURA.4.10: Análise da influência do tipo de álcool na esterificação do óleo de oiticica.

Tabela 4.4: Valores de acidez (%) para esterificação etílica e metílica do óleo bruto.

| Álcool | RM A:O | Cat. (%) | T (°C) | Acidez (%Ac. Oleico) | | | | | Menor Acidez | Tempo (min) |
|---------|-----------|-------------|-----------|----------------------|------|------|------|------|-----------------|----------------|
| | | | | 0' | 5' | 10' | 15' | 30' | | |
| Etanol | 12:01 | 0,7 | 75 | 4,98 | 4,19 | 3,73 | 5,94 | 3,41 | 3,41 | 30 |
| Metanol | 12:01 | 0,7 | 75 | 4,85 | 3,77 | 3,73 | 3,43 | 3,38 | 3,38 | 30 |

Comparando o comportamento de acidez das esterificações etílica e metílica para o óleo de oiticica DGA10, catalisada por ácido metilsulfônico, observou-se na tabela 4.5 que com a utilização do metanol os valores de acidez foram menores 1,93 (1,93 %) chegando a atingir uma conversão de 43,65% (reduzindo de 3,42 para 1,93). Enquanto que com o etanol o valor de acidez foi de 2,86% (reduzindo de 3,77 para 2,86), alcançando uma conversão de 24,13%.

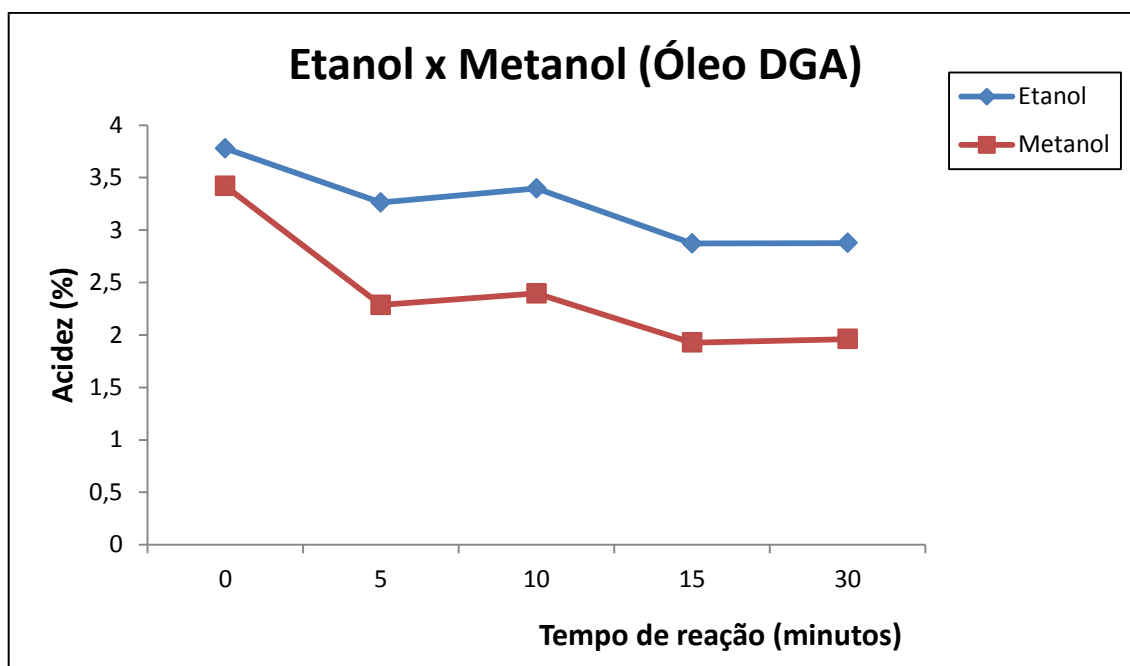


FIGURA 4.11: Análise da influência do tipo de álcool na esterificação do óleo de oiticica DGA10.

Tabela 4.5: Valores de acidez (%) para esterificação etílica e metílica do óleo DGA10.

| Álcool | RM A:O | Cat. (%) | T (°C) | Acidez (%Ac. Oleico) | | | | | Menor Acidez | Tempo (min) |
|---------|-----------|-------------|-----------|----------------------|------|------|-------------|------|-----------------|----------------|
| | | | | 0' | 5' | 10' | 15' | 30' | | |
| Etanol | 12:01 | 0,5 | 75 | 3,77 | 3,25 | 3,38 | 2,86 | 2,87 | 2,86 | 15 |
| Metanol | 12:01 | 0,5 | 75 | 3,42 | 2,29 | 2,39 | 1,93 | 1,96 | 1,93 | 15 |

Foi então reduzida a temperatura da reação de 75°C para 35°C para observação do comportamento da reação frente a temperatura aplicada. A relação A:O e o % catalisador foram mantidos em 12:1 e 0,5%, respectivamente. A tabela 4.6 elucida a influência da temperatura na reação de esterificação mostrando que a temperatura de 75°C a reação é mais rápida e obtém-se uma conversão maior que na de 35°C.

Tabela 4.6: Valores de acidez (%) para esterificação etílica e metílica do óleo DGA10 variando a temperatura de reação.

| Álcool | RM A:O | Cat. (%) | T (°C) | Acidez (%) | | | | | Menor Acidez | Tempo (min) |
|---------|-----------|-------------|-----------|------------|------|------|-------------|------|-----------------|----------------|
| | | | | 0' | 5' | 10' | 15' | 30' | | |
| Metanol | 12:01 | 0,5 | 35 | 3,58 | 3,10 | 3,09 | 3,12 | 2,18 | 2,18 | 30 |
| Metanol | 12:01 | 0,5 | 75 | 3,42 | 2,29 | 2,39 | 1,93 | 1,96 | 1,96 | 15 |

Elucidado que o tipo de álcool influenciou na redução de acidez do óleo de oiticica, que o óleo que melhor apresentou conversão de acidez foi o DGA10 e que a temperatura a ser utilizada é a de 75°C, foi estabelecido de acordo com os parâmetros estabelecidos na tabela 4.7 um planejamento fatorial (2)2 para verificação dos pontos ótimos para esterificação metílica do óleo de oiticica.

Tabela 4.7: Parâmetros do Planejamento fatorial (2)2

| Parâmetro | -1 | 0 | +1 |
|-------------------|-----|-----|------|
| Relação Molar A:O | 6:1 | 9:1 | 12:1 |
| % Catalisador | 0,1 | 0,4 | 0,7 |

A tabela 5.8 estabelece os ensaios a serem realizados do planejamento fatorial (2)2 determinado na tabela 4.7, variando-se a relação Molar A:O e o % de catalisador.

Tabela 4.8: Ensaios determinados para o planejamento de otimização da esterificação metílica do óleo DGA10.

| Ensaio | Relação Molar A:O | % Catalisador | X1 | X2 |
|--------|----------------------|---------------|----|----|
| 1 | 6:1 | 0,1 | -1 | -1 |
| 2 | 6:1 | 0,7 | -1 | +1 |
| 3 | 12:1 | 0,1 | +1 | -1 |
| 4 | 12:1 | 0,7 | +1 | +1 |
| 5 | 9:1 | 0,4 | 0 | 0 |
| 6 | 9:1 | 0,4 | 0 | 0 |
| 7 | 9:1 | 0,4 | 0 | 0 |

Tabela 4.9: resultados de Acidez (%) do planejamento fatorial (2)2 determinado na Tabela 4.8.

| Relação Molar A:O | % Catalisador | T (°C) | Acidez (%) | | | | | | |
|----------------------|------------------|-----------|------------|------|------|------|------|------|------|
| | | | 0' | 5' | 10' | 15' | 30' | 45' | 60' |
| 6:1 | 0,1 | 75 | 5,43 | 5,03 | 5,51 | 4,48 | 4,21 | 3,99 | 3,69 |
| 6:1 | 0,7 | 75 | 6,94 | 5,17 | 4,67 | 3,57 | 3,65 | 4,12 | 4,71 |
| 12:1 | 0,1 | 75 | 4,90 | 4,32 | 4,57 | 4,66 | 4,09 | 3,26 | 3,12 |
| 12:1 | 0,7 | 75 | 4,99 | 3,99 | 3,45 | 2,97 | 3,17 | 3,25 | 4,18 |
| 9:1 | 0,4 | 75 | 6,02 | 5,74 | 5,99 | 6,71 | 6,47 | 7,66 | 7,29 |
| 9:1 | 0,4 | 75 | 5,49 | 6,15 | 5,92 | 6,76 | 7,02 | 6,93 | 7,57 |
| 9:1 | 0,4 | 75 | 5,76 | 6,27 | 6,33 | 6,98 | 7,19 | 7,77 | 7,07 |

O percentual de catalisador exerce influência direta na reação de esterificação, observou-se que para uma relação molar A:O fixada 6:1 (figura 4.8) e 12:1 (figura 4.9) os valores de acidez apresentam-se menores para 0,7%. É possível ainda considerar na figura 6.6 que a reação de esterificação para 0,1% de catalisador necessita de um tempo de reação maior, não estando completa em 60 minutos.

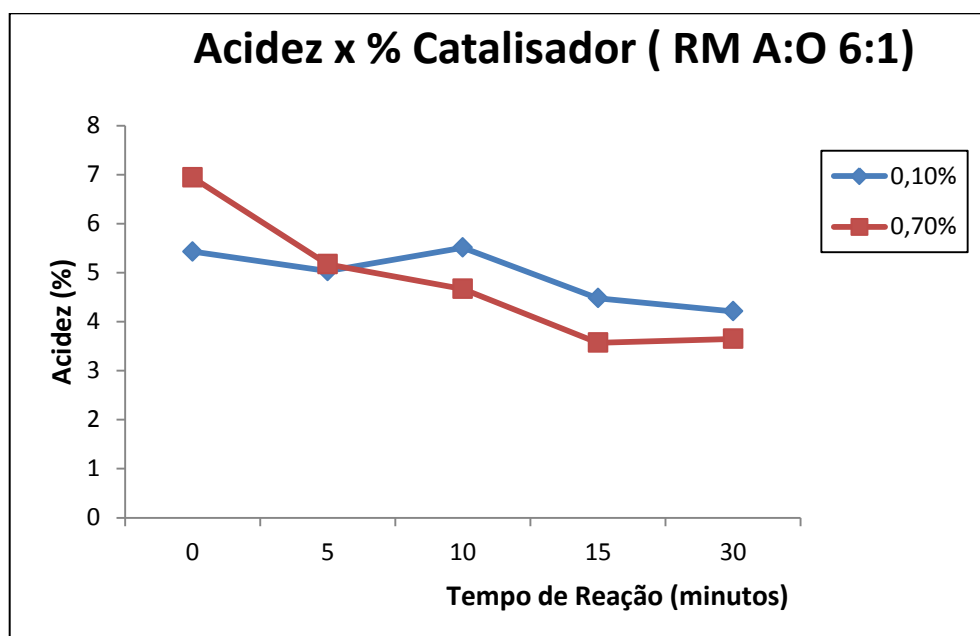


FIGURA 4.12: Esterificação metílica ácida do óleo de oiticica fixando a RM A:O 6:1.

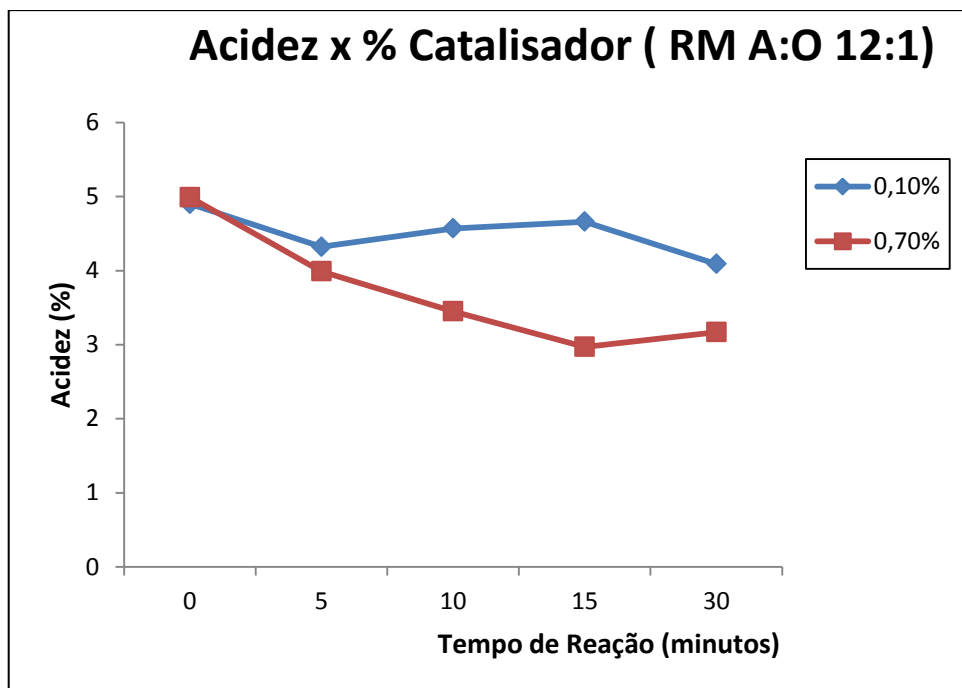


FIGURA 4.13: Esterificação metílica ácida do óleo de oiticica fixando a RM A:O 12:1.

Analisando a influência da relação Molar A:O (RM A:O) fixou-se o % de catalisador em 0,1% (figura 4.10) e 0,7% (figura 4.11).

A figura 6.8 expressa a influencia da relação álcool:óleo na esterificação, mostrando que a maior relação (12:1) apresenta redução melhor e com maior rapidez que a relação 6:1.

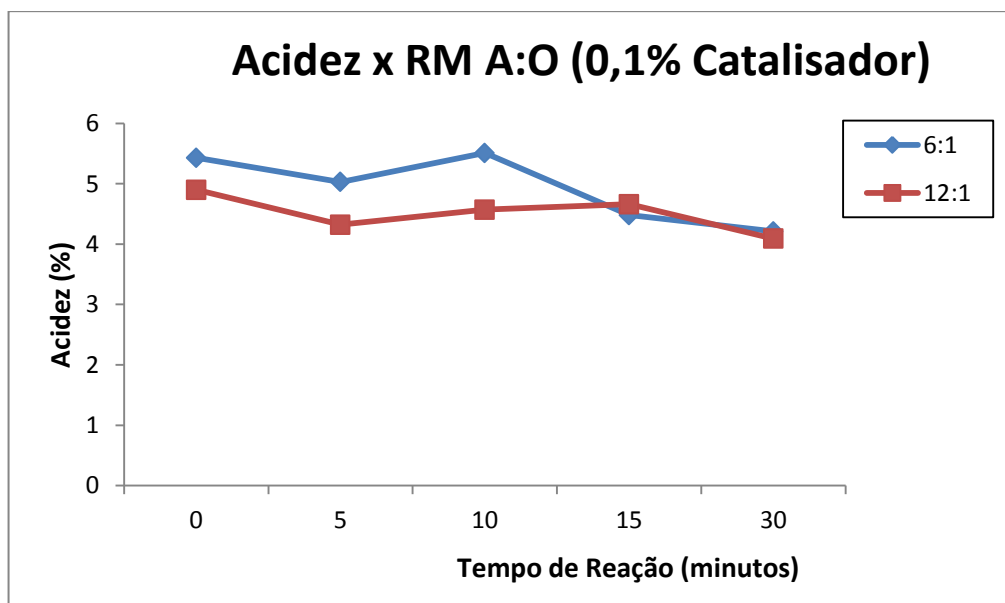


Figura 4.14: Esterificação metílica do óleo de oiticica fixando o % catalisador 0,1%.

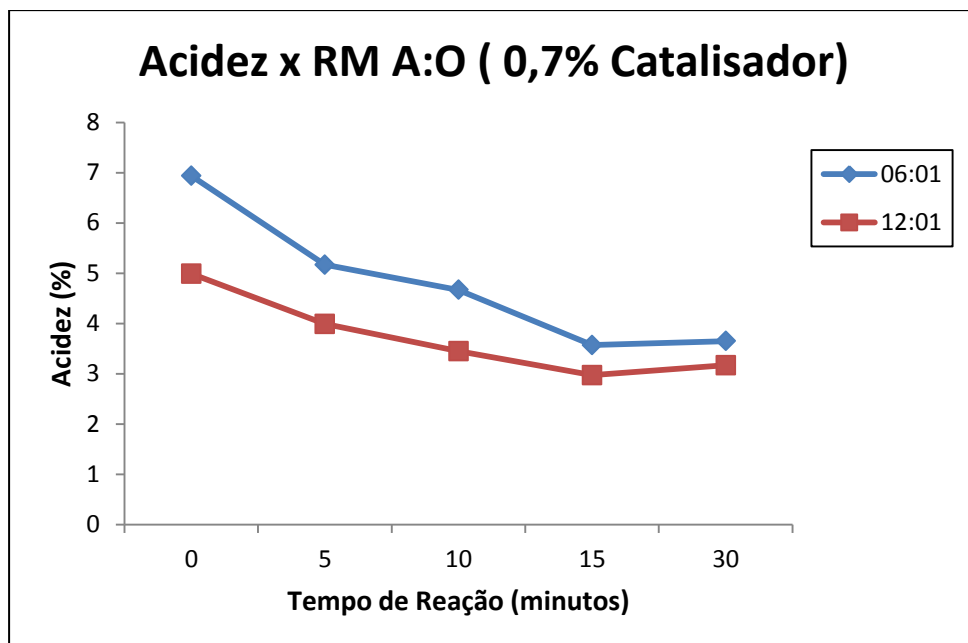


Figura 4.15: Esterificação metílica ácida do óleo de oiticica fixando o % catalisador 0,7%.

É notório que a relação molar A:O 12:1 apresenta uma melhor conversão da acidez que na reação de 6:1, mostrando que a quantidade de álcool utilizado contribui de forma para uma melhor conversão de acidez.

Observou-se pelo exposto que a relação molar A:O 12:1 a temperatura 75°C e o metanol são importantes para realização de uma esterificação ácida neste óleo.

A tabela 4.10 elucida os melhores parâmetros para a presente esterificação, mostrando que o % de catalisador mais eficiente foi o de 0,5%.

Tabela 4.10: Valores de acidez (%) para esterificação metílica do óleo DGA10 variando o % de catalisador.

| Álcool | RM A:O | % Catalisador | T (°C) | Acidez (%) | | | | | Menor Acidez |
|---------|--------|---------------|--------|------------|------|------|-------------|------|--------------|
| | | | | 0 | 5 | 10 | 15 | 30 | |
| Metanol | 12:01 | 0,7 | 75 | 4,99 | 3,99 | 3,45 | 2,97 | 3,17 | 2,97 |
| Metanol | 12:01 | 0,1 | 75 | 4,90 | 4,32 | 4,57 | 4,66 | 4,09 | 4,09 |
| Metanol | 12:01 | 0,5 | 75 | 3,42 | 2,29 | 2,39 | 1,93 | 1,96 | 1,93 |

Os resultados de acidez apresentados na tabela 6.12 mostram ainda que para o óleo de oiticica a concentração de catalisador utilizado exerce maior influência no decaimento da acidez do que a relação molar A:O (figura 6.1), quando aumentamos o percentual de ácido a uma relação molar A:O fixa de 12:1 reduzimos o valor de

acidez em 22,57% enquanto que ao aumentarmos a relação A:O a um percentual de ácido fixo de 0,7% reduzimos a acidez em 13,37%. Porém, como sabemos, a reação de esterificação é uma reação reversível, logo a relação molar A:O é importante para o equilíbrio da reação.

4.5. VISCOSIDADE DO ÓLEO DE OITICICA

A viscosidade, que é uma propriedade de escoamento do fluido, diminui com o aumento da temperatura e está diretamente relacionada com a composição dos ácidos graxos que constitui a matéria-prima. Quanto maior for a cadeia carbônica maior será a viscosidade.

Os óleos vegetais, entre eles o de oiticica, em geral não podem ser utilizados diretamente nos motores dos carros, pois para isso ocorrer estes motores precisariam passar por uma adaptação. Segundo (KNOTHE et al., 2006) Óleos e gorduras são altamente viscosos em temperatura ambiente em razão da presença da molécula de glicerol, que possui uma densidade maior em relação aos ácidos graxos, e ponto de fulgor diferenciado, ocasionando propriedades que prejudicam sua utilização nos motores de ciclo diesel, podendo provocar problemas de entupimento no motor.

A tabela 4.11 mostra o comportamento da viscosidade cinemática do óleo de oiticica bruto e compara com a viscosidade do óleo de oiticica degomado com água e com ácido fosfórico e com ácido cítrico, com a intenção de avaliar qual a viscosidade frente ao processo de purificação por degomagem utilizado no óleo de oiticica.

Tabela 4.11: Análise da viscosidade cinemática pelo tipo de degomagem.

| Características | Viscosidade a 40°C (mm ² /s) |
|-----------------------------------|---|
| Óleo Bruto | 593,38 |
| Óleo Degomado aquosamente | 617,54 |
| Óleo Degomado com ácido cítrico | 634,54 |
| Óleo Degomado com ácido fosfórico | 782,53 |

A degomagem aquosa e com ácido cítrico obtiveram menores acréscimos de viscosidade, 3,91% e 6,49% respectivamente, enquanto que a degomagem com ácido fosfórico alcançou um acréscimo de viscosidade de 24,17%.

Como sabemos a viscosidade está relacionada com a cadeia carbônica do ácido graxo, logo ao retirarmos as impurezas do óleo estamos evidenciando a cadeia carbônica e com isso aumentando a viscosidade.

4.6. ANÁLISES TERMOGRAVIMÉTRICAS

As análises de TG/DTG foram realizadas para avaliação do comportamento térmico do óleo de oiticica bruto e do degomado com água. As curvas TG/DTG apresentadas nas figuras 4.12 e 4.13 representam o comportamento térmico do óleo de oiticica bruto, degomado com água. Ambos apresentaram duas regiões de decomposição térmica que estão atribuídas à perda de umidade e/ ou decomposição dos triglicerídeos.

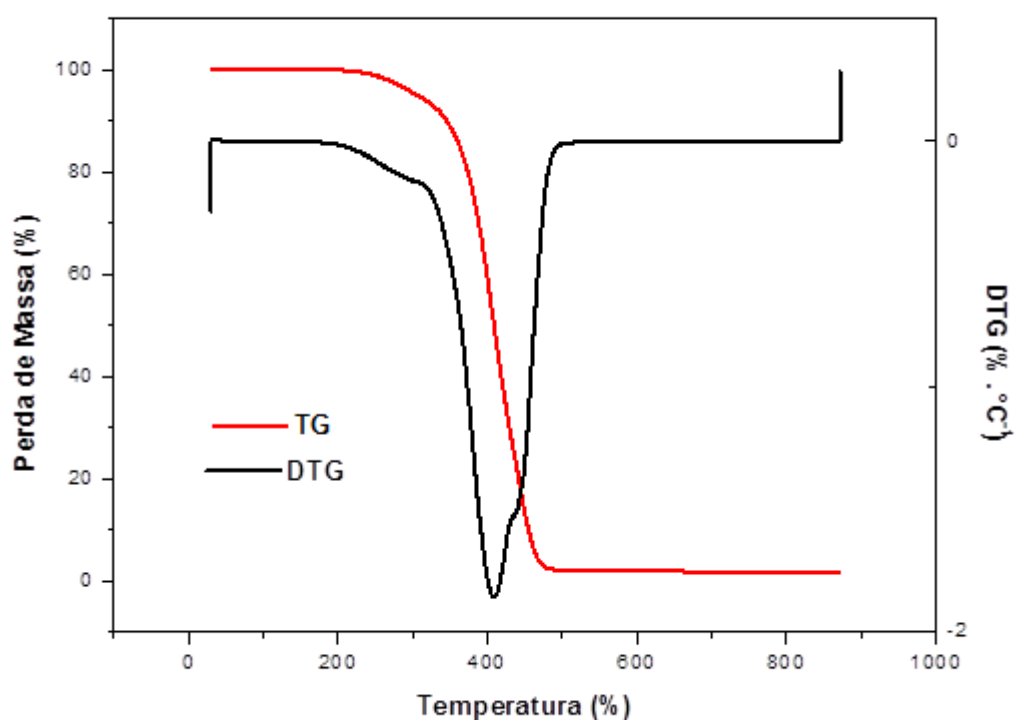


FIGURA 4.12: Análise termogravimétrica do óleo de oiticica bruto.

O óleo bruto (figura 4.12) apresenta duas regiões de decomposição térmica. A primeira região ocorre entre 230 e 311°C, com um pico em 290°C e uma perda de massa de 0,25%. Essa perda é devido à vaporização do triacilglicerol. A segunda região ocorre entre 317 e 500°C, com um pico em 409°C e uma perda de massa de 82%. Essa segunda região representa a perda de massa devido à degradação do óleo.

A partir daí, percebe-se que a estabilidade térmica do óleo de oiticica bruto é até 230°C, a partir dessa temperatura, o óleo é degradado. Sendo essa, a temperatura limite para reação de transesterificação.

Para o óleo degomado com água (figura 4.13), a primeira região ocorre entre 203 e 294°C, exibindo um pico em 263°C e uma perda de massa de 0,62%. Essa perda é devido à perda de umidade do óleo degomado com água. A segunda região ocorre entre 302 e 496°C, com um pico em 409°C e uma perda de massa de 79,9%. Essa segunda perda de massa ocorre devido à degradação do óleo.

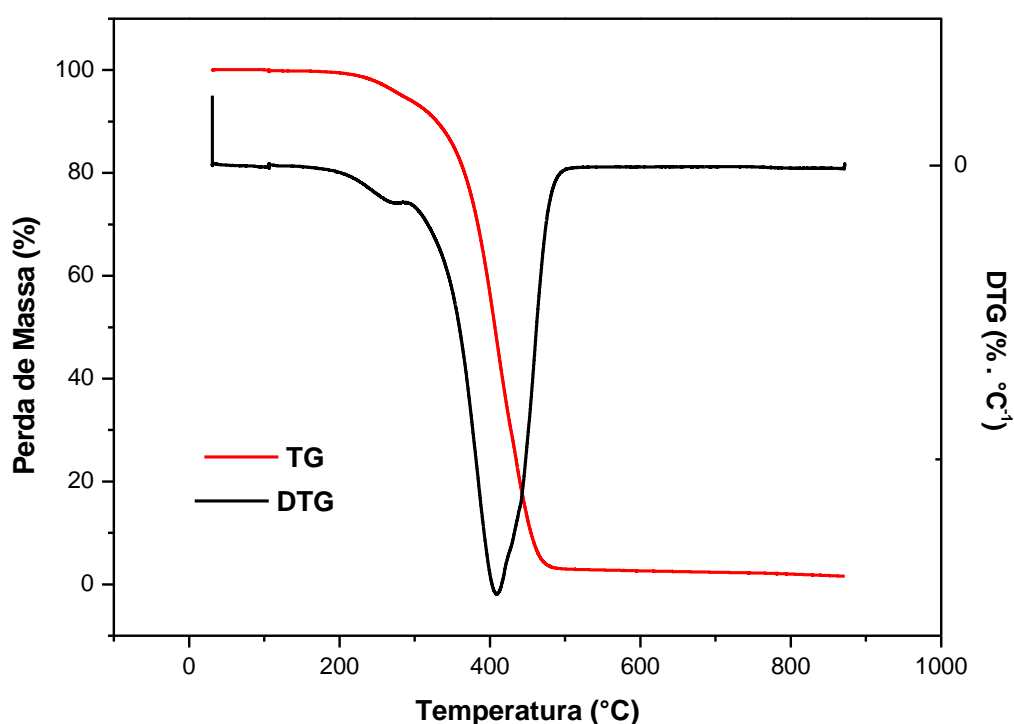


FIGURA 4.13: Análise termogravimétrica do óleo de oiticica DGA10.

Contudo, percebe-se que a estabilidade térmica do óleo de oiticica óleo bruto e degomado com água é até, 230°C e 203°C, respectivamente. Logo, essas temperaturas são o limite para a reação de transesterificação de cada dessas diferentes degomagem.

4.7. ÍNDICE DE SAPONIFICAÇÃO

O índice de saponificação indica a qualidade do óleo. É importante para demonstrar a presença de óleos de alta proporção de ácidos graxos de baixo peso molecular. A tabela 4.12 mostra que o óleo de oiticica está classificado próximo ao óleo de girassol e dentro da faixa estabelecida pela ANVISA, 160 a 190 mgKOH/g, para óleo ser caracterizado de boa qualidade.

Tabela 4.12: Índice de saponificação do óleo de oiticica.

| Óleo Vegetal | Índice de Saponificação (mgKOH/g) |
|--------------|-----------------------------------|
| Girassol | 188,70 |
| Oiticica | 183,55 |
| babaçu | 233,00 |

A tabela 4.13 mostra o índice de saponificação do óleo de oiticica bruto e dos degomados, mostrando que todos se classificam na faixa estabelecida pela ANVISA para óleos de boa qualidade de armazenamento.

Tabela 4.13: Índice de saponificação do óleo de oiticica.

| Óleo de Oiticica | Índice de Saponificação (mgKOH/g) |
|------------------|-----------------------------------|
| Óleo Bruto | 183,55 |
| Óleo DGA(10) | 189,73 |
| Óleo DGAF | 186,63 |
| Óleo DGAC | 189,57 |

MODELAMENTO ESTATÍSTICO

Foram calculados os Efeitos da concentração de catalisador e da razão molar álcool/óleo sobre o decaimento da acidez percentual na reação de esterificação dos ácidos graxos de oiticica, após 30 minutos de reação, conforme mostrados na Tabela 4.14 e Figura 4.14.

Tabela 4.14: Efeitos da concentração de catalisador e da razão molar álcool / óleo sobre o decaimento da acidez percentual na reação de esterificação dos ácidos graxos de oiticica.

| Parâmetro | Valor Obtido |
|---|--------------|
| Média global | 3,78% |
| Efeito da Concentração de Catalisador | -0,75% |
| Efeito da relação Molar Álcool/Óleo | -0,25% |
| Efeito da Interação Catalisador vs. Álcool/óleo | -0,15% |

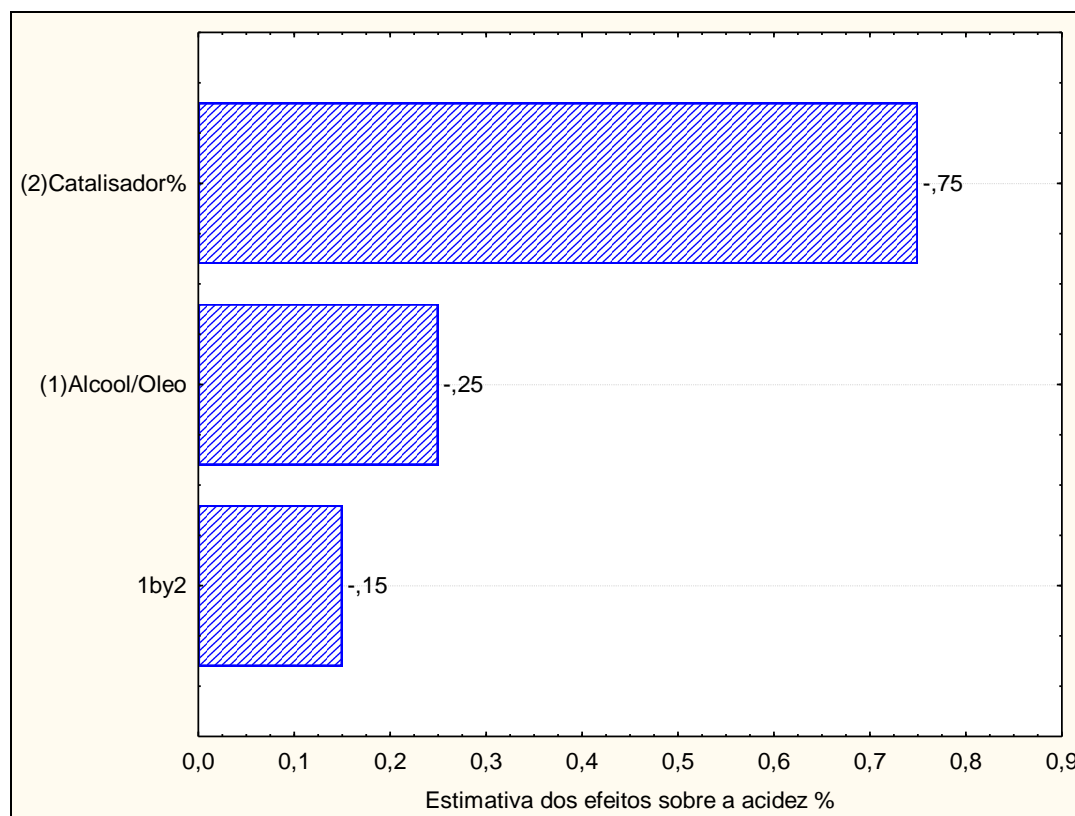


Figura 4.14: Gráfico de Pareto dos efeitos da concentração de catalisador e da razão molar álcool/óleo sobre o decaimento da acidez percentual na reação de esterificação dos ácidos graxos de oiticica.

A Tabela 4.14 e a Figura 4.14 mostram que o efeito do aumento da concentração do catalisador de 0,1% para 0,7% na reação de esterificação dos ácidos graxos do óleo de oiticica levou à redução de 0,75% em média na acidez. O efeito do aumento da razão molar álcool/óleo de 6:1 para 12:1 provocou uma redução de 0,25% em média na acidez. O efeito de interação do aumento da concentração de catalisador com o aumento da razão álcool/óleo provou uma redução de 0,15% na acidez.

Foi realizado um modelo linear para prever o valor da acidez na reação de esterificação em 30 minutos de reação em função da concentração de catalisador e razão álcool/óleo, conforme apresentado na equação 1.

$$\text{Acidez} = 4,6 - 0,041(A/O) - 1,25\text{Cat} \quad (\text{Equação 1})$$

Sendo:

A/O = a razão molar álcool/óleo

Cat = a concentração de catalisador utilizada;

$Acidez$ = a acidez percentual medida no meio reacional em 30 minutos de reação.

As Figuras 4.15 e 4.16 mostram que o modelo representa de forma razoável os valores de acidez. O gráfico de paridade mostra que a acidez calculada vs. acidez medida apresentam valores próximos (Figura 4.15). O resíduo do modelo (Figura 4.16) mostra um comportamento aleatório, indicando que este modelo representa de forma adequada os dados experimentais de acidez.

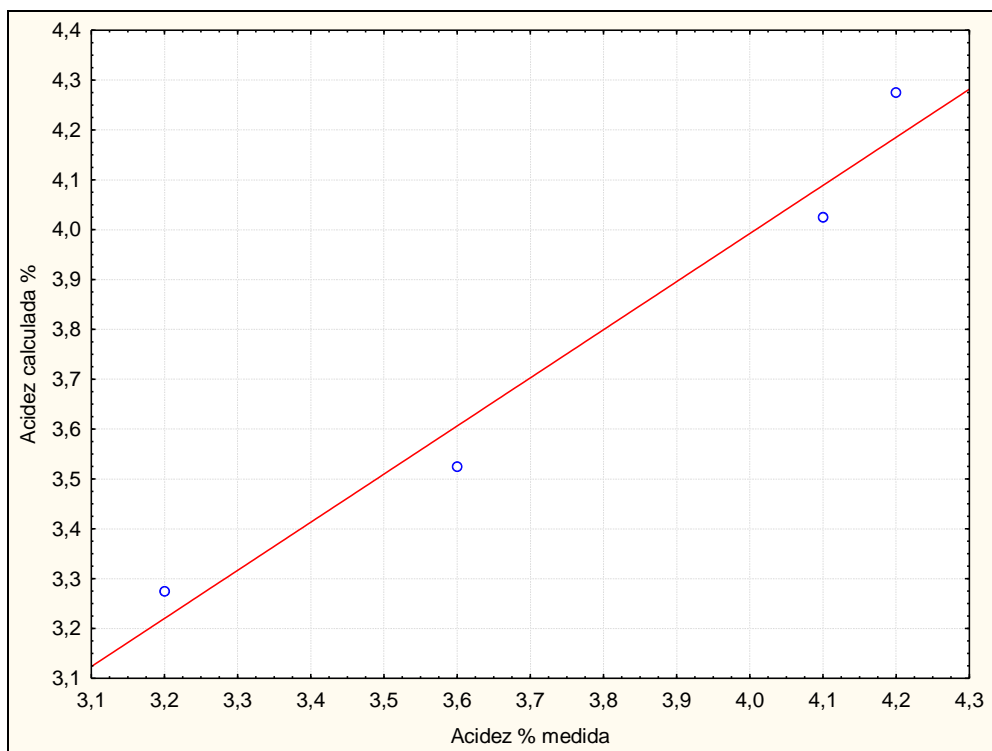


Figura 4.15: Valores calculados vs. medidos de acidez percentual na reação de esterificação.

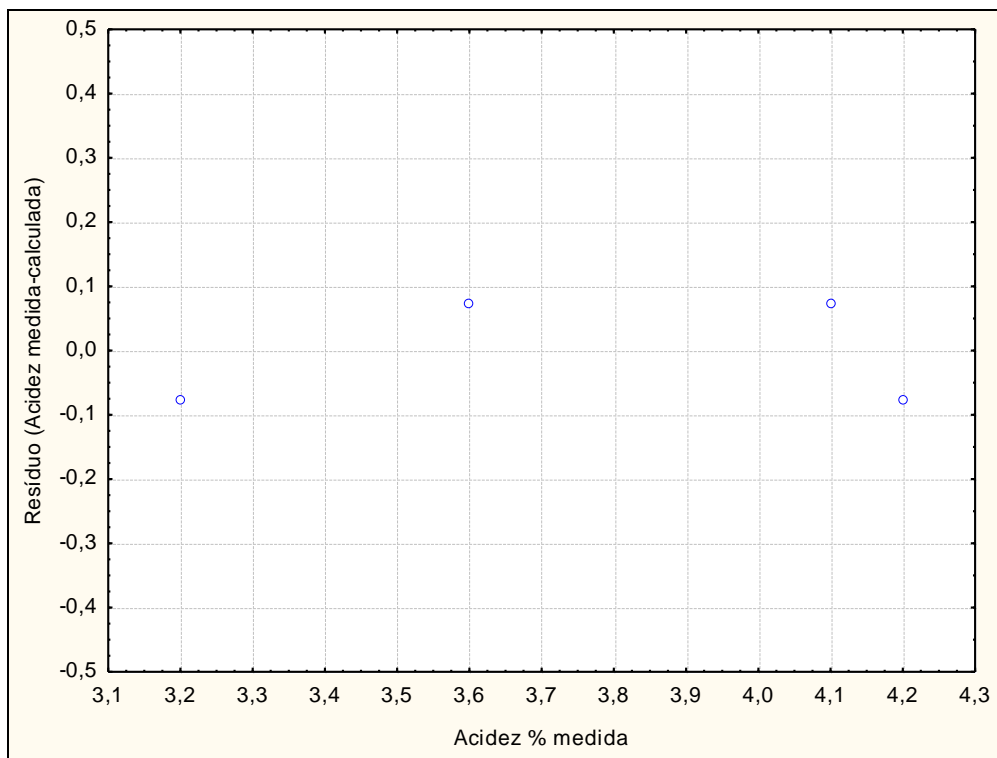


Figura 4.16: Valores dos resíduos (acidez calculada - acidez medida) em função da acidez medida na reação de esterificação.

A Figura 4.17 ilustra a superfície de resposta da acidez percentual na reação de esterificação em função da concentração de catalisador e da razão molar álcool/óleo. A menor acidez, que corresponde à máxima conversão da esterificação, foi observada na condição de máxima concentração de catalisador, igual a 0,7%, e máxima razão álcool/óleo, iguala 12:1.

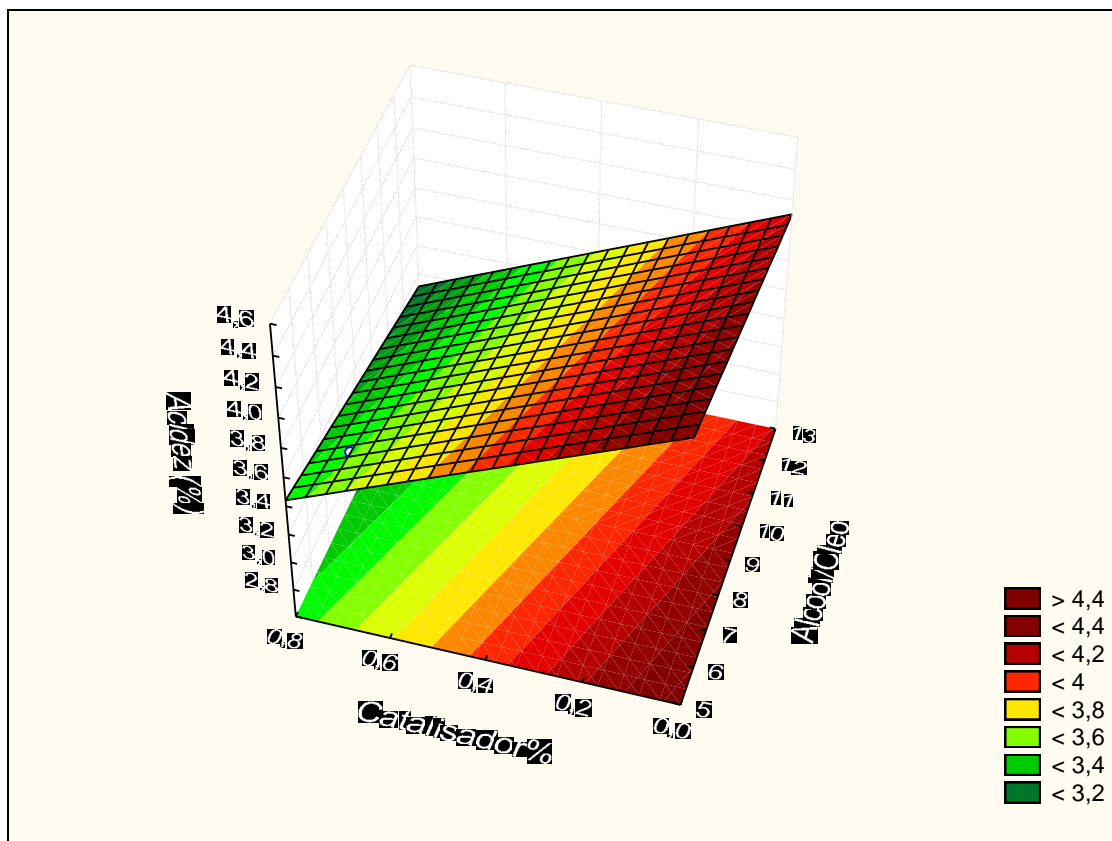


FIGURA 4.17: Superfície de resposta da acidez percentual na reação de esterificação em função da concentração de catalisador e da razão molar álcool/óleo.

MODELO CINÉTICO DO PROCESSO DE ESTERIFICAÇÃO

Os óleos vegetais originários da região Nordeste são geralmente óleos vegetais com elevado índice de acidez. Para adequação do óleo de acidez elevada ao processo de produção do biodiesel, pode ser realizada uma etapa de esterificação, etapa de pré-tratamento do óleo e onde são convertidos os ácidos graxos livres em ésteres, reduzindo a acidez, aumentando o rendimento do processo e adequando o óleo para etapa de transesterificação.

Os experimentos foram realizados em um reator de vidro com banho térmico acoplado para controle de temperatura, e agitação constante; como reagentes foram utilizados óleo de oiticica, metanol em excesso e ácido metilsulfônico como catalisador homogêneo. Durante os estudos variaram a temperatura, proporção álcool/óleo e percentual de ácido metilsulfônico, retirando alíquotas durante os experimentos para análise de acidez, deste modo reduzindo a acidez e determinando a conversão de ácidos graxos livres em ésteres, para a obtenção do modelo cinético do processo de esterificação.

Considerando a reação de esterificação reversível, para modelos homogêneos, a velocidade de reação é obtida através da seguinte fórmula:

$$-r_A = -\frac{dC_{(Triglicerídeo)}}{dt} = k_1 * C^a_{(Triglicerídeo)} * C^b_{(Álcool)} - k_2 * C^c_{(Éster)} * C^d_{(Água)} \quad \text{(Equação 1)}$$

Onde k_1 e k_2 são as constantes cinéticas de reação direta e inversa respectivamente, $C_{Triglicerídeo}$ a concentração de ácidos graxos livres, $C_{Álcool}$ a concentração de metanol, $C_{Éster}$ a concentração de ésteres (biodiesel) e $C_{água}$ a concentração de água.

Porém, levando em consideração que inicialmente só há reagentes e não produtos, e ainda que o sistema está trabalhando sob agitação e por um pequeno período de tempo a Equação 1 fica da seguinte forma:

$$-r_A = -\frac{dC_{(Triglicerídeo)}}{dt} = k_1 * C^a_{(Triglicerídeo)} * C^b_{(Álcool)} \quad \text{(Equação 2)}$$

Onde $C_{\text{triglicerídeo}}$ é a concentração inicial de ácidos graxos livres, e $C_{\text{álcool}}$ a concentração inicial de metanol.

Derivando e integrando a equação 2 obtemos a seguinte equação:

$$-\ln \left(\frac{C_a}{C_{a0}} \right) = k_1 * C^a_{(\text{Triglicerídeo})} * C^b_{(\text{Álcool})} \cdot t \quad \text{(Equação 3)}$$

Desta forma, relacionando as Equações 2 e 3 e com os dados experimentais obtidos, pode-se determinar o valor da constante direta da reação k_D .

Os valores obtidos para constante direta e para as ordens da reação de esterificação são mostrados a seguir nas tabelas 4.15 e 4.16.

Tabela 4.15: Valores para a cinética da reação

| Propriedade | k_0 (Direta) | E_a (Direta) (J/mol) | k_0 (Inversa) | E_a (Inversa) (J/mol) |
|-------------|----------------|------------------------|-----------------|-------------------------|
| Valor | 1500 | 36.738 | 1900 | 37.000 |

Tabela 4.16: Valores das ordens de reação

| Ordem da Reação | a (Óleo) | b (Álcool) | c (Éster) | d (Água) |
|-----------------|----------|------------|-----------|----------|
| Valor | 2,000 | 1,541 | 0,315 | 0,315 |

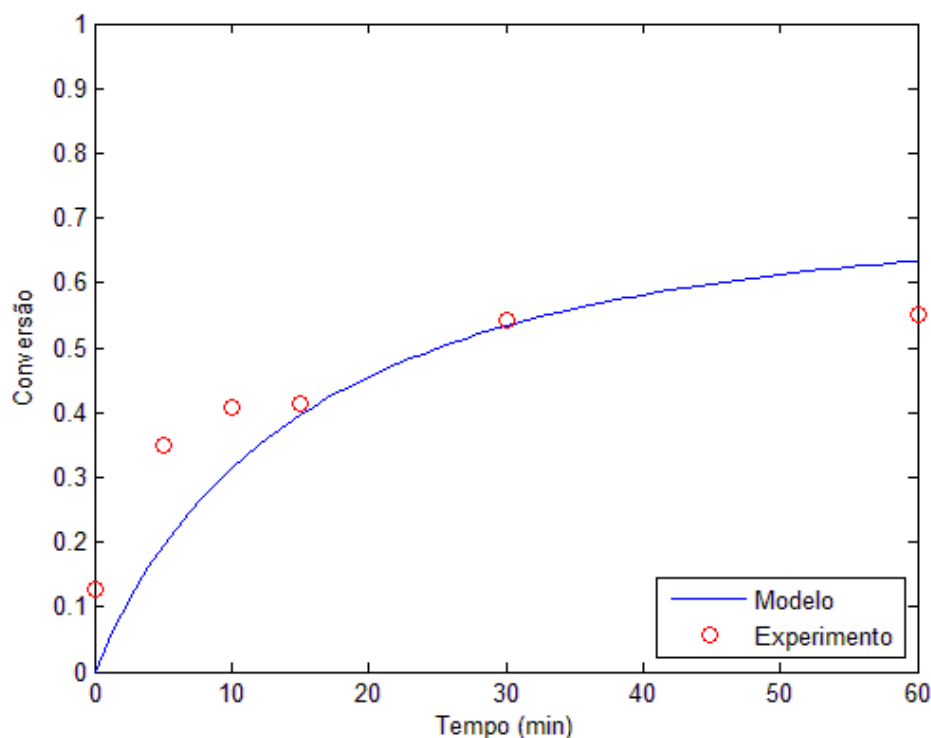


FIGURA 4.18: Modelo cinético vs. dados experimentais para a relação molar álcool:Óleo de 6:1.

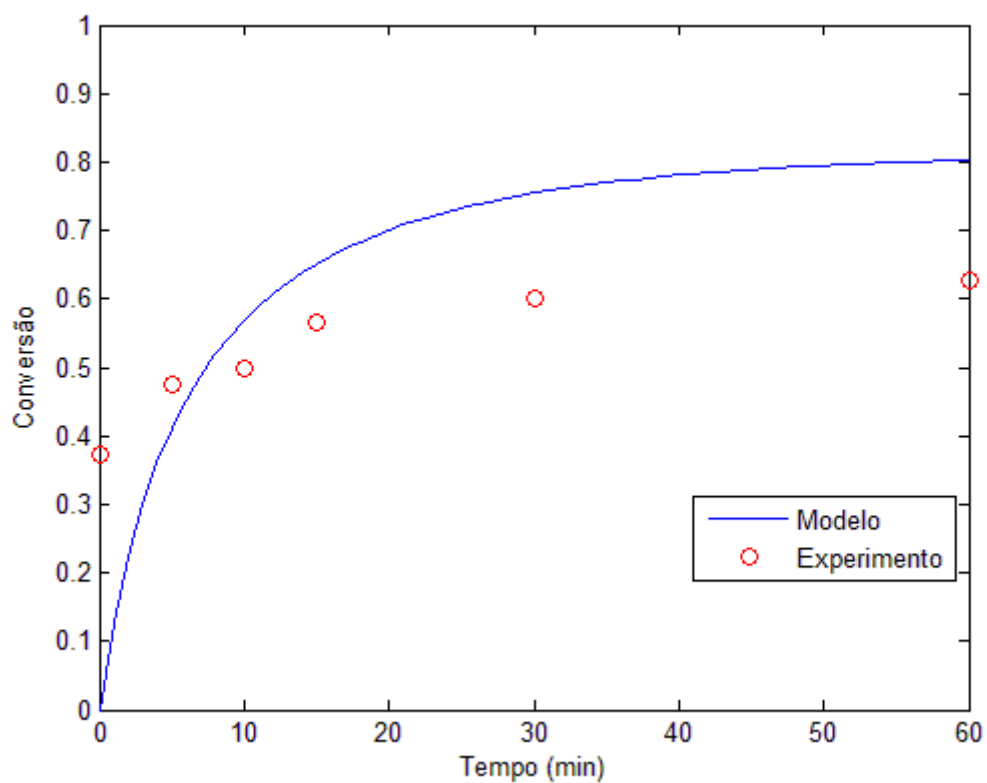


FIGURA 4.19: Modelo cinético vs. dados experimentais para a relação molar álcool:Óleo de 12:1.

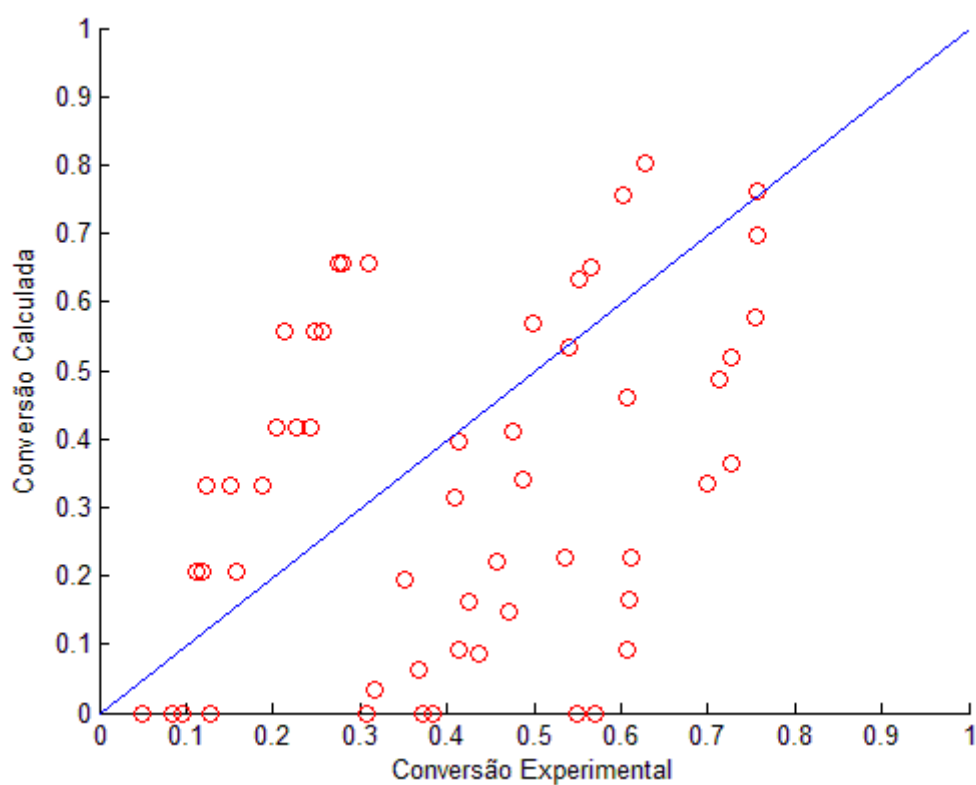


FIGURA 4.20: Conversão calculada versus conversão experimental.

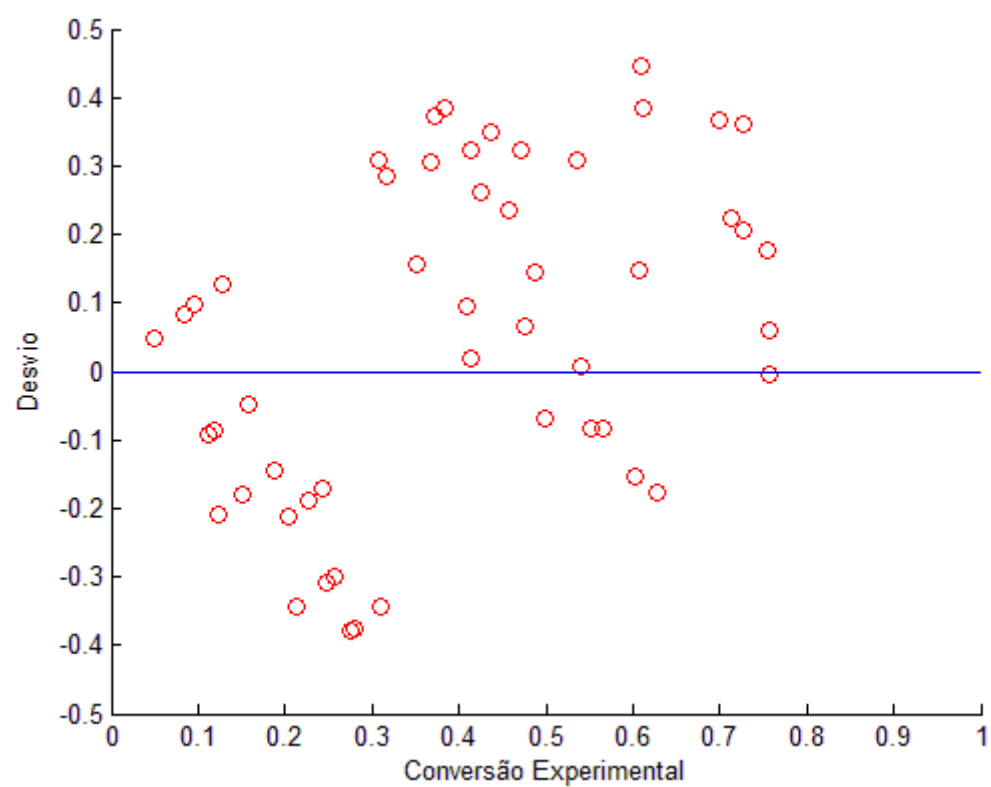


FIGURA 4.21: Desvio padrão dos dados experimentais.

5. CONCLUSÃO

Os resultados da caracterização físico-química do óleo de Oiticica foram realizados pelos parâmetros de densidade, viscosidade, índice de acidez, índice de saponificação, índice de éster.

Os resultados de densidade mostraram que o óleo após a purificação por degomagem com água obteve densidade de 0,9791 g/cm³, crescendo 0,14% em relação ao óleo de oiticica bruto, isto devido ao fato da densidade está relacionada às características particulares do óleo.

Observou-se que o processo de degomagem atua na cadeia produtiva do biodiesel como purificador do óleo, retirando as impurezas geradas durante extração, assim este processo obteve um aumento na acidez do óleo bruto para o óleo degomado com água em 2,04% passando de 15,92mgKOH/g para 16,24 mgKOH/g.

Os resultados de índice de saponificação evidenciaram um bom estado de conservação deste óleo, sendo este parâmetro um indicador de qualidade e armazenamento do mesmo, estando classificado em 183,55mgKOH/g o óleo bruto e 189,73mgKOH/g o óleo degomado com água. Sendo classificado pela ANVISA um óleo de boa qualidade quando compreendido seu valor de saponificação entre 160 e 190 mgKOH/g, sendo assim, o óleo de oiticica bruto e degomado com água é classificado como de boa qualidade e apropriado para o uso na obtenção de biodiesel.

O índice de Éster indica a quantidade de triglicerídeo presente na amostra, apresentando o óleo de oiticica 167,93 mg KOH/g, classificado próximo ao de soja com 177,66 mgKOH/g.

Observou-se que o processo de degomagem atua na cadeia produtiva do biodiesel como purificador do óleo, retirando as impurezas geradas durante extração, mesmo assim este processo conseguiu reduzir a acidez em 8,12% passa de forma positiva nos resultados de esterificação, mostrando-se que os resultados de esterificação com óleo degomado foram melhores que os com o óleo bruto.

Os ensaios de esterificação metílica catalisada por ácido metilsulfônico das amostras do óleo de oiticica degomado com água indicaram através do parâmetro de acidez analisado, o valor de 1,93 mgKOH/g, reduzindo 75,8% em relação ao óleo bruto, assim, estando dentro dos limites permitidos pela Resolução 7/2008 da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) para uso como matéria-prima para produção de biodiesel.

Concluimos também que o tipo de álcool também atua influenciando a reação de esterificação e reduzindo a acidez mais eficientemente que a esterificação etílica.

É notório que os parâmetro que mais exercem influencia na reação de esterificação é a relação Molar A:O e o %catalisador. Tendo sido o melhor ponto encontrado no referido trabalho o de relação A:O 12:1, 0,5% de catalisador e 75°C.

Contudo, pelo exposto, colocamos o óleo de oiticica purificado por degomagem aquosa, esterificado metílicamente e catalisado por ácido metanosulfônico em condições satisfatórias para etapa de transesterificação.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGRICULTURA Familiar, Emprego e o Lado Social do Biodiesel. Revista BiodieselBr.Disponível em <http://www.biodieselbr.com.br>. Acesso 31 Ago.2009.

AGRÍCOLA, Conjuntura. Deser Boletim Eletrônico. Departamento de Estudos Sócios-econômicos rurais. Nº159. Junho, 2007.

ANDRADE, G.A.; Caramori, P. H.; Souza, F. S.; Marur, J.; Ribeiro, A. M. A. Temperatura mínima letal para plantas jovens de Pinhão-Manso. Bragantia: Revista de ciências agrônômicas, vol,67.número 003.Instituto Agronômico de Campinas, Campinas, 2008. p.799-803.

ARAÚJO G. S., Carvalho R. H. R., de Sousa, E. M. B. D. Produção de Biodiesel a partir de Óleo de Coco (*Cocos nucifera* L.)Bruto. São Paulo,2009. In: 2nd International Workshop advances cleaner production “KEY ELEMENTS FOR A SUSTAINABLE WORLD: ENERGY, WATER AND CLIMATE CHANGE”

BARCZA, Prof. MSc. M. V.; “Processos Unitários Orgânicos - Esterificação”, 2005.

BEZERRA, J.R.M.V. Estudo do efeito da temperatura nas propriedades reológicas da polpa de morango (*Fragaria ananassa*). Ambiência - Revista do Setor de Ciências Agrárias e Ambientais V. 5 N. 1 Jan./Abr. 2009.

BELTRÃO,N. E.; OLIVEIRA, M. I. P.Oleaginosas Potencial do Nordeste para a Produção de Biodiesel. Embrapa Algodão,Campina Grande, , 2007.Documentos 177. 53p

BIODIESEL. Disponível em <http://www.biodieselbr.com/biodiesel/biodiesel.htm> . Acesso em 19 Set.2008.

BIODIESEL: Vantagens e desvantagens. Disponível em <http://osdmais.blogs.minas.gincanadomilenio.org.br/2007/11/21/biodisel-vantagens-e-desvantagens> . Acesso em 21 Set.2008.

CADERNO de altos estudos: biodiesel e inclusão social. Disponível em www.camara.gov.br/internet/infdoc/Publicacoes/html/pdf/Biodiesel03. Acessado em 14 ago.2009.

CAMACHO, L. et.al.. Efeito da natureza e concentração de ácidos homogêneos na esterificação de ácidos graxos. Laboratório Greentec, Universidade Federal do Rio de Janeiro. In; 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás. Salvador, 2005.

CHIARANDA, Maíra; JUNIOR, Adilson Martins Andrade; OLIVEIRA, Gustavo Travizan. A produção de biodiesel no Brasil e aspectos do PNPB. Piracicaba, 2005.

COMPOSIÇÃO do óleo de Oiticica. Disponível em www.chempro.in/fattyacid.htm. Acesso em 18 Set.2009.

CNTL-SENAI-RS. Implementação de programas de produção mais limpa. Rio Grande do Sul, 2003.

CORDEIRO,C.S., et.al. *Catalisadores heterogêneos para a produção de monoésteres graxos(biodiesel)*. Revista Química Nova.Vol.34,Nº3, 477-486, 2011.

DANTAS, Hermesson J. et al. Comportamento Reológico de Biodiesel de mamona. I Congresso Brasileiro de Mamona. Campina Grande-PB, 2004.

DERMIBAS, A. Progress and recent trends in biodiesel fuels. Magazine Elsevier. Energy Conversion and Management 50, 2009. p. 14–34.

EMBRAPA. Oleaginosas potenciais do Nordeste para produção de biodiesel. Documento nº177, Dezembro, 2007.

FARONI, L. R. A. et.al. *Armazenamento de soja em silo tipo bolsa*. Engenharia Agrícola, Jaboticabal, v.29, n.1, p.91-100, jan./mar, 2009.

FERNANDES, J. V. G.; GONÇALVES, E. ; ANDRADE, J. C. S.; KIPERSTOK, A. Introduzindo práticas de produção mais limpa em sistemas de gestão ambiental certificáveis: uma proposta prática. Artigo técnico, Vol. 6 - Nº 3 - jul/set 2001 e Nº 4 - out/dez 2001.

FIGUEIREDO, V. F. Produção mais limpa nas pequenas e micro empresas: elementos inibidores. XXIV Encontro Nacional de Engenharia de Produção. Florianópolis, 2004.

FILHO,J.B.A. et.al..Caracterização química do óleo extraído de sementes de oiticica por diferentes solventes. Congresso ANNQ.2007.

FONTOURA, L.A.M. et.al..A Química, os processos de obtenção e as especificações do biodiesel. Revista analítica. Fevereiro/Março 2008. Nº33.

FREITAS, S. M.; Nachiluk, K. *Desempenho da Produção Brasileira de Biodiesel em 2008*. Análises e Indicadores do Agronegócio.v.4, n.2, fevereiro 2009.

GUARDABASSI, P. M. Sustentabilidade da biomassa como fonte de energia: perspectivas para países em desenvolvimento. São Paulo, 2006.p.123.

PAULINO, J. Mercado de Coleta de Oiticica para Geração de Renda no Semi-Árido Nordeste. 2008. Disponível em <http://apps.unesco.org.br/premiomercosul>. Acessado em 19 de setembro de 2009.

KNOTHE, Gerhard, Gerpen, Jon Van, Krani, Jürgen, Ramos, Luiz Pereira. Manual do Biodiesel. São Paulo. Editora Edgard Blücher, 2006.

LUZ, L.M. Prof. MSc. Biodiesel é formado a partir de ácidos graxos.2008. Disponível em <http://www.mundovestibular.com.br/articles/1086/1/BIODISEL-E-FORMADO-A-PARTIR-DE-ACIDOS-GRAXOS/Paacutegina1.html>. Acessado em: 21/09/2008

MACHADO, José Carlos Vieira. Reologia e Escoamento de Fluidos- Ênfase na indústria do petróleo. Rio de Janeiro: Editora Interciência. 2002.

MARTINELLI, L. *Produção de biodiesel etílico a partir da esterificação de ácidos graxos livres*. Recife: Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Pernambuco, 2008. 71p. Dissertação de Mestrado.

MELO, J. C.; Teixeira, J. C. ; Brito, J. Z. ; PACHECO, J. G. A.;STRAGEVITCH, L. *Produção de biodiesel de óleo de oiticica*. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE TECNOLOGIA DE BIODIESEL, Brasília, DF. Anais..Brasília, DF: MCT/ABIPTI, 2006. p. 165-167.

MELO, J. C. Otimização da produção de Biodiesel. Recife: Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Pernambuco. 2007. 71p. Dissertação de mestrado.

MINATTI C. V. Revista de Química. Disponível em http://www.qmc.ufsc.br/~minatti/docs/20051/viscosimetria_cisalhamento.doc. Acesso em 25 Set. 2008.

MORETTO, E. e FETT, R. *Tecnologia de óleo e gorduras vegetais na indústria de alimentos*. Editora Varela, 1998.

PEREIRA, M.R. et al. *Avaliação de efeitos do armazenamento refrigerado de grãos de soja na manutenção da qualidade do óleo*. Departamento de Ciência e Tecnologia Agroindustrial, Universidade Federal de Pelotas. XII ENPOS, II mostra científica. 2010.

PORTAL do São Francisco. Biodiesel.. Disponível em <http://portalsaofrancisco.com.br/alfa/biodiesel/biodiesel-4>. Acesso em 17 Set. 2008.

PNPB - Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel. 2004. Disponível em <http://www.biodiesel.gov.br>, 2004. Acessado em 19/09/2008.

PORTALMIE. Álcool. Biomedicina-parte32 p.357-366. Junho, 2009. Disponível em: www.portalmie.com Acesso em 20 Out. 2009.

PROCESSO de Produção de Biodiesel. Revista BiodieselBR. Disponível em <http://www.biodieselbr.com/biodiesel/processo-producao/biodiesel-processo-producao.htm> Acesso em 13 Mar.2009

RAMOS, L.P. et,al. *Produção de biocombustível alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleo de soja usado em frituras*. Revista Química Nova, 1999.

SANTOS, J.R.J. *Biodiesel de Babaçu: Avaliação Térmica, Oxidativa e Misturas Binárias*. João Pessoa : Universidade Federal da Paraíba.2008.Tese de Doutorado.

SERAVALLI, E.A.G. *Química de Alimentos*. Editora Edgard Blucher. Instituto Mauá de Tecnologia, São Paulo, 2004,184p.

SILVA, C.L.M. Obtenção de esteres etílicos a partir da transesterificação do óleo de andiroba com etanol. Universidade Estadual de Campinas: Instituto de Química. Campinas-SP, 2005. Dissertação de mestrado.

ROSILLO-CALLE, Frank; Bajay, Sergio; Rothman, Harry. *Uso da Biomassa para Produção de Energia na Indústria Brasileira*. Editora da UNICAMP. Campinas,2008.

REDA, Y. S.; Carneiro, P. I. B. óleos e gorduras: aplicações e implicações. Revista Analytica. Nº27. Ponta Grossa, PR. . Fev/Mar 2007

SCHUCHARDT, Ulf ; Garcia, Camila M. ; Teixeira, Sergio ; Marciniuk, Letícia L. Matérias-primas alternativas para produção de biodiesel por catálise ácida. Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 2006.

SEBRAE: *Cartilha de biodiesel*. 2004. Disponível em www.sebrae.org.br. Acessado em 16 de agosto de 2008.

SOLDI, Rafael; Oliveira, Angelo R.; Ramos, Luiz P.; César-Oliveira, Maria Aparecida F. *Aditivo Redutor dos Pontos de Fluidez e de Névoa do Biodiesel dos Óleos de Soja e de Palma e de suas Misturas com Óleo diesel*. In: II congresso da rede brasileira de tecnologia de biodiesel, 2007, Brasília.

TATE, et. al. *The viscosities of three Biodiesel fuels at temperatures up to 300 °C*. Fuel. p. 1010–1015. 2006.

VIEIRA, I.C. et al.*Caracterização de óleos vegetais através de medidas de viscosidade*. Quid,Teresina. Maio/setembro, 1990.

VIEIRA, C.A.et.al.. *Degomagem de óleo de girassol para produção de biodiesel*. Universidade Federal de Sergipe. In: VIII Congresso Brasileiro de Engenharia Química, Minas Gerais, 2009.

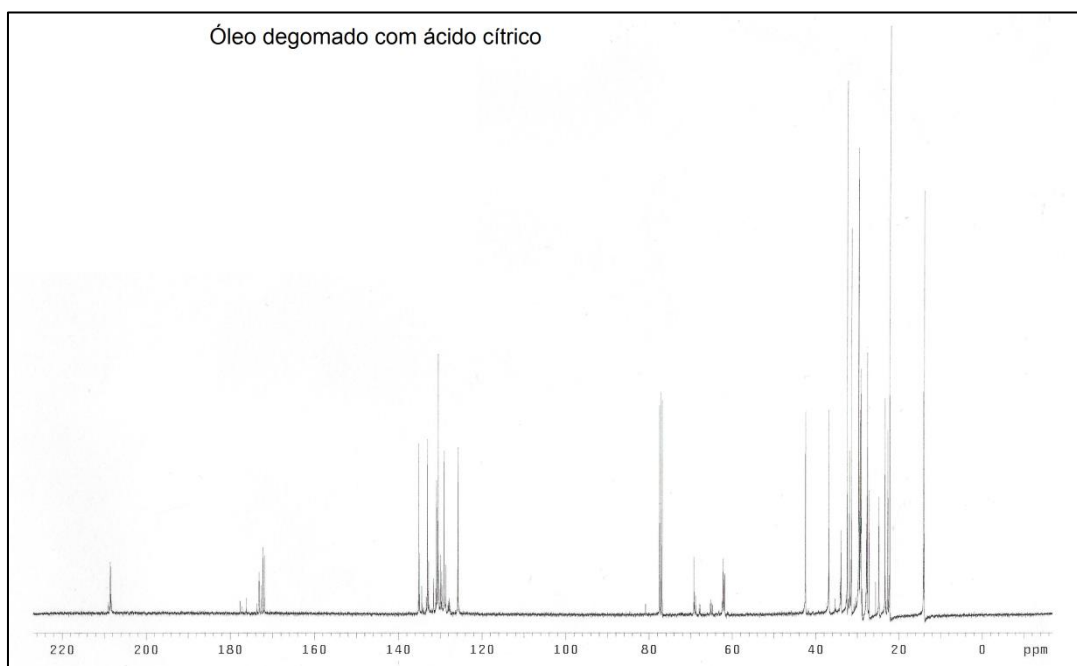
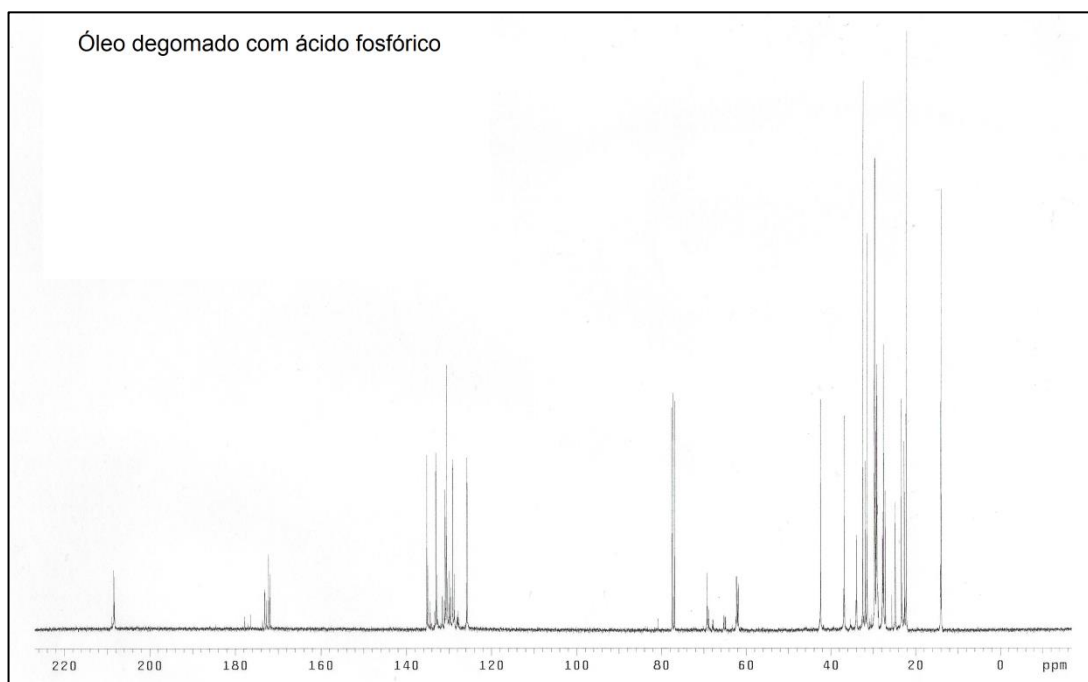
VALLE, P.W.P.A. *Produção de biodiesel via transesterificação do óleo de Nabo Forrageiro*. Universidade Federal de Minas Gerais: Departamento de Química. Belo Horizonte, 2009. Tese de Doutorado.

ZONG, Min-Hua et. al. Preparation of a sugar catalyst and its use for highly efficient production of biodiesel. *Green chemistry*. 2007.

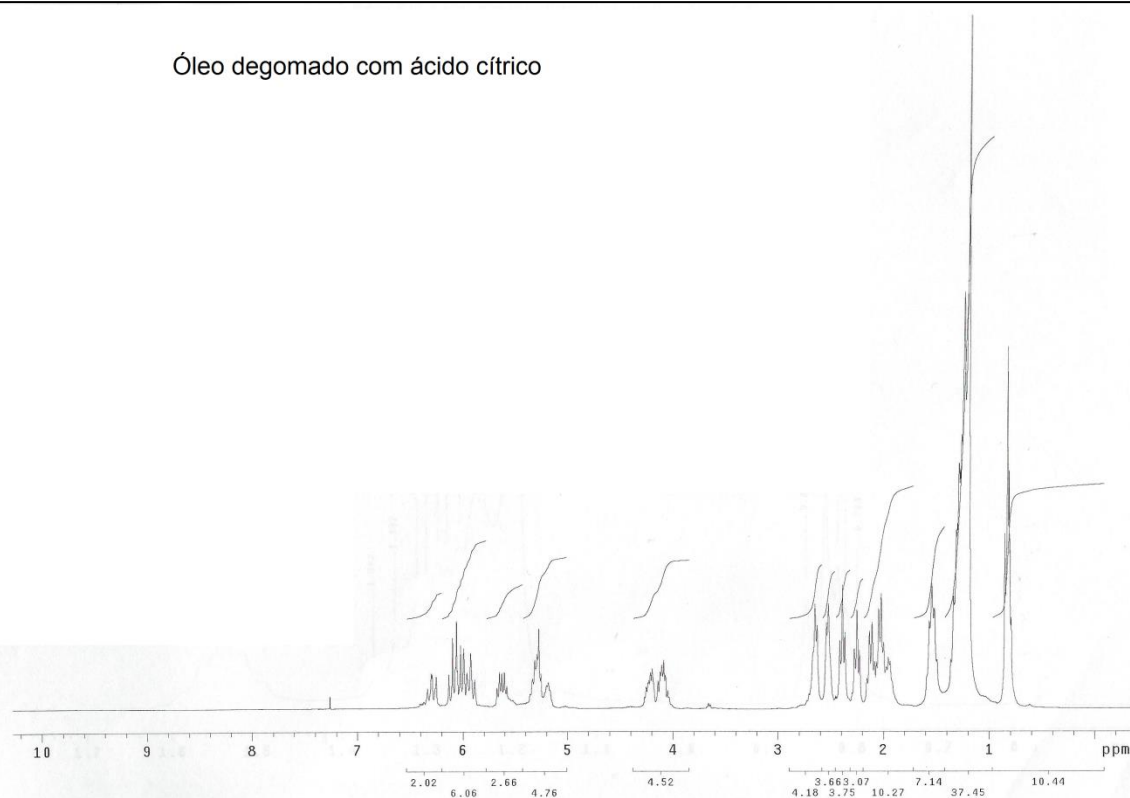
7. ANEXOS

ANEXO 01 - RESSONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR

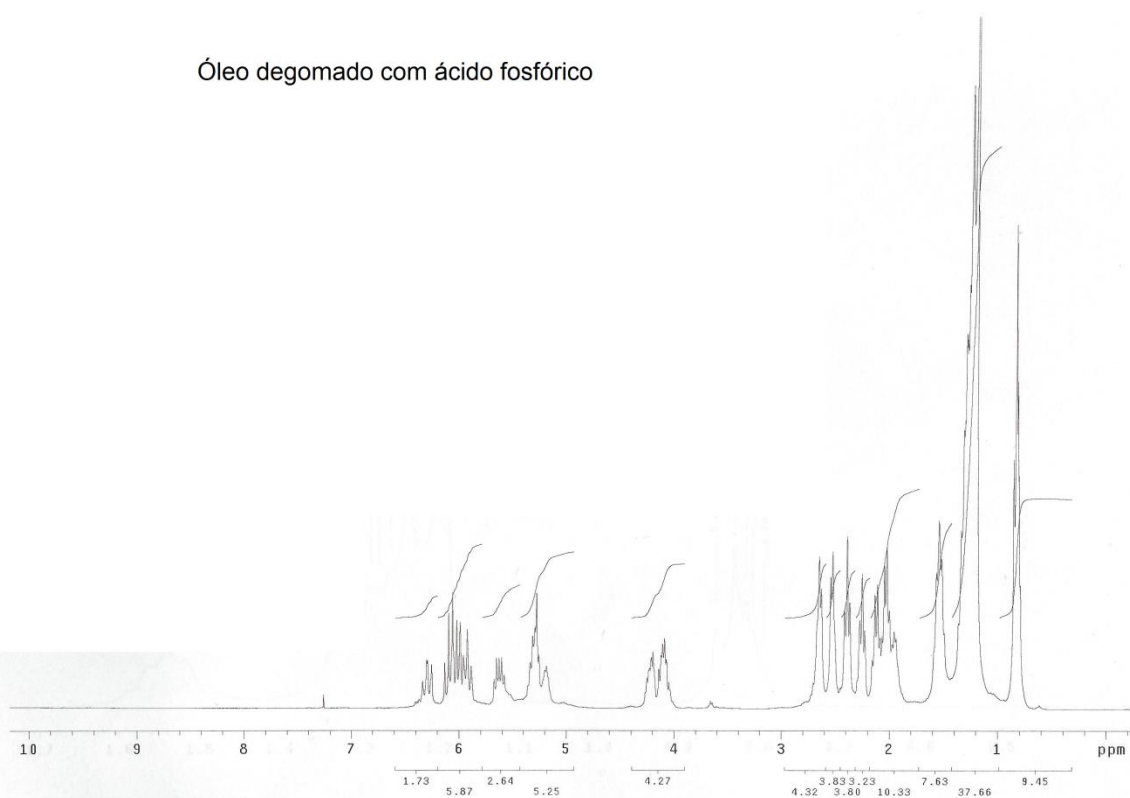
Os espectros de RMN de H-1 e C-13 corroboraram para confirmar a conclusão extraída nos espectros de infravermelho. Eles confirmam que não há mudança no perfil espectral entre o óleo bruto e os degomados. Neste anexo estão apresentados os espectros de RMN dos óleos degomado com ácido cítrico e do degomado com ácido fosfórico.



Óleo degomado com ácido cítrico



Óleo degomado com ácido fosfórico



ANEXO 2 – Preparação das soluções para titulação

- **Preparação da solução de NaOH 0,1M**

$$\begin{array}{lcl} 1 \text{ M} & \longrightarrow & 40\text{g de NaOH} \\ 0,1\text{M} & \longrightarrow & X \end{array} \quad \left. \vphantom{\begin{array}{l} 1 \text{ M} \\ 0,1\text{M} \end{array}} \right\} X = 4 \text{ g de NaOH}$$

Pesa-se 4 g de Hidróxido de Sódio P.A., dissolve-se em água destilada até diluir o hidróxido totalmente, em seguida completa 1000ml com água destilada.

- **Preparação da solução alcoólica de fenolftaleína 1%**

Pesa-se 1g de fenolftaleína sólida (pó) e dissolve-se em 60 ml de álcool etílico e completa os 40 ml com água deionizada. Agita-se bem e deixa a solução em repouso por 48 horas para dissolução e homogeneização total do reagente