

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

P
P
E
Q



Tese de Doutorado

***PROCESSO DE TRANSESTERIFICAÇÃO METÍLICA
ALCALINA DE ÓLEOS VEGETAIS E GORDURAS ANIMAIS
E CARACTERIZAÇÃO QUANTITATIVA DE BIODIESEIS***

Aluno: Alexandre Ricardo Pereira Schuler

Orientador: Prof. Dr. César Augusto Moraes de Abreu

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

DOUTORADO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Exemplar Destinado à Defesa de Tese de Doutorado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química na Área de Concentração de Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos, Linha de Pesquisa de Processos Químicos Industriais

PROCESSO DE TRANSESTERIFICAÇÃO METÍLICA ALCALINA DE ÓLEOS VEGETAIS E GORDURAS ANIMAIS E CARACTERIZAÇÃO QUANTITATIVA DE BIODIESEIS

Alexandre Ricardo Pereira Schuler

Orientador: Professor Doutor César Augusto Moraes de Abreu

RECIFE, 28 DE DEZEMBRO DE 2010

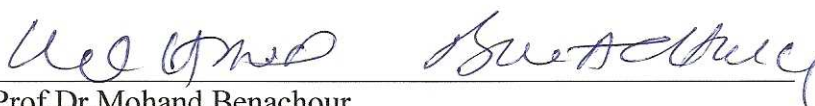
Catálogo na fonte
Bibliotecário Marcos Aurélio Soares da Silva, CRB-4 / 1175

- S386p Schuler, Alexandre Ricardo Pereira.
Processo de transesterificação metálica alcalina de óleos vegetais e gorduras animais e caracterização quantitativa de biodieseis / Alexandre Ricardo Pereira Schuler. - Recife: O Autor, 2010.
xi, 100 folhas, il., gráfs., tabs.
- Orientador: Prof. Dr. César Augusto Moraes de Abreu.
Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2010.
Inclui Referências e Anexos.
1. Engenharia Química. 2. Biodiesel.
3. Transesterificação Alcalina. 4. Controle de Qualidade. I. Abreu, César Augusto Moraes de

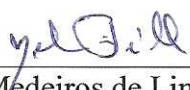
Tese de doutorado defendida e aprovada em 28 de dezembro de 2010 a Banca Examinadora constituída pelos professores:



Prof.Dr. Cesar Augusto Moraes de Abreu
Departamento de Engenharia Química da UFPE



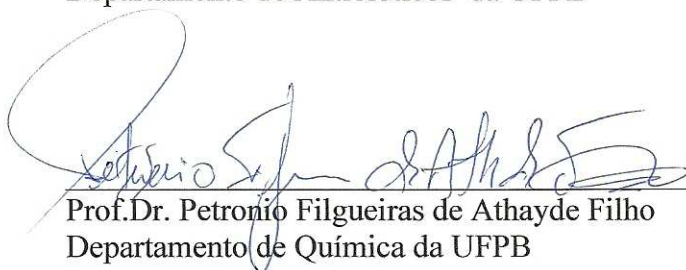
Prof.Dr.Mohand Benachour
Departamento de Engenharia Química da UFPE



Prof.Dr. Nelson Medeiros de Lima Filho
Departamento de Engenharia Química da UFPE



Prof.Dr. Sebastião José de Melo
Departamento de Antibióticos da UFPE



Prof.Dr. Petronio Filgueiras de Athayde Filho
Departamento de Química da UFPB



Prof.Dr. Sergio Peres Ramos da Silva
Departamento de Engenharia Mecânica da UPE

Aos meus Pais, responsáveis principais pelos meus acertos.
A Silene e a todos os meus filhos, meu objetivo maior.

DEDICO.

AGRADECIMENTOS

A DEUS, acima de tudo. Aos meus pais (*in memoriam*) a quem eu devo inteiramente tudo o que eu sou.

À minha família (Silene, filhos e netos), pelos muitos momentos em que o meu trabalho me afastou de vocês.

A todos os meus colegas do Departamento de Engenharia Química, pelo estímulo. Não cito nomes porque não consigo excluir ninguém. De um modo ou de outro, todos contribuíram para o êxito do meu trabalho.

A todos os meus alunos e em especial aos meus atuais e antigos estagiários, pelo apoio decisivo na realização deste trabalho.

Ao professor César, meu orientador, colega e amigo. Sem seu estímulo eu não teria concluído o trabalho.

Agradecimentos especiais aos companheiros de todas as horas e que mais contribuíram materialmente para a realização deste trabalho: Rosivaldo Paulino, Márcio Carvalho, André Lucena, Ronaldo Campos, Adalberto Freire, Nelson Cardoso, Sérgio Peres, Valmir Lima e Suzana Pedroza.

A todos, os meus mais sinceros e profundos agradecimentos.

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

Abreviaturas

AGL – Ácido Graxo Livre
ASTM – American Society for Testing Materials
ATG – Análise Termo-Gravimétrica
BXX – Mistura de óleo diesel com biodiesel. XX é o teor de biodiesel (ex.: B5 tem 5% de biodiesel)
CG-MS – Cromatografia a gás acoplada a espectrometria de massas
COBEQ – Congresso Brasileiro de Engenharia Química
CV – Coeficiente de Variação (%)
DAG – Diacilglicerol
FAME – Fatty Acid Methyl Ester (éster metílico de ácido graxo)
IA – Índice de Acidez
IC – Índice de Cetano
LAC – Laboratório de Combustíveis da Universidade Federal de Pernambuco
LD – Limite de Detecção
LIC – Limite Inferior de Controle
LIE – Linha Inferior de Especificação
LMC – Linha Média de Controle
LME – Linha Média de Especificação
LQ – Limite de Quantificação
LSC – Limite Superior de Controle
LSE – Linha Superior de Especificação
MAG – Monoacilglicerol
MM – Massa Molecular
NC – Número de Cetano
NL – Número de lavagens
P – Pureza do biodiesel (%)
PCI – Poder Calorífico Inferior (MJ/kg)
PCS – Poder Calorífico Superior (MJ/kg)
POLICOM – Laboratório de Combustíveis da Universidade de Pernambuco
 R_{bruto} – Rendimento bruto (massa bruta produzida de biodiesel dividido pela massa esperada pela estequiometria)
 R_{real} – Rendimento real (massa de biodiesel realmente produzida = $R_{\text{bruto}} \times P$)
TAG – Triacilglicerol
TD – Tempo de decantação (hora)
TL – Tipo de lavagem
TR – Tempo de reação (minuto)
UFRGS – Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Letras latinas

Δt – Intervalo de tempo (min)
 h_r – Altura média do ruído do cromatógrafo
 m – Massa (g)
 n – Número de replicatas de uma análise

s – Desvio padrão

s^2 – Variância

T – Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)

t_r – Tempo de retenção (tempo de eluição de um analito na coluna cromatográfica, min)

U – Incerteza da medição (do inglês: Uncertainty)

Letras gregas

μ – Viscosidade dinâmica ($\text{g.m}^{-1}.\text{s}^{-1}$)

ν – Viscosidade cinemática ($\text{mm}^2.\text{s}^{-1}$)

ρ – massa específica (g.dm^{-3})

ω – velocidade de rotação do agitador (rpm)

ÍNDICE

1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
2.1. Considerações iniciais	5
2.2. Controle de processos	7
2.3. O processo de fabricação de biodiesel	9
2.4. Matérias-primas	11
2.5. Variáveis do processo	14
2.6. A cinética do processo	14
2.7. Análise econômica	15
2.8. Purificação do biodiesel	15
2.9. Emprego de óleos mistos	16
2.10. Caracterização do produto	16
3. MATERIAIS E MÉTODOS	18
3.1. Materiais	18
3.2. Métodos	20
3.2.1. Determinação do teor de ácidos graxos livres (AGL) na matéria-prima	21
3.2.2. Determinação do teor de sódio (Na^+) no biodiesel	22
3.2.3. Determinação do teor de metanol no biodiesel	23
3.2.4. Determinação do teor de glicerol no biodiesel	25
3.2.5. Determinação do teor de ésteres metílicos de ácidos graxos (FAME's) no biodiesel	25
3.2.6. Determinação da viscosidade cinemática do biodiesel	25
3.2.7. Determinação do poder calorífico do biodiesel	26
3.2.8. Análises por cromatografia a gás	26
3.2.9. Esterificação de graxos ácidos livres	27
3.2.10. Transesterificação de triacilgliceróis (método analítico)	28
3.2.11. Transesterificação de triacilgliceróis (método “industrial”)	29
3.2.12. Determinação do peso molecular do óleo (ou gordura) e do biodiesel	30
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	31
4.1. Avaliação estatística dos métodos analíticos	31
4.1.1. Determinação do teor de sódio (Na^+) no biodiesel	31

4.1.2. Determinação do teor de metanol no biodiesel	32
4.1.3. Determinação do teor de glicerol no biodiesel	33
4.1.4. Determinação do teor de ésteres metílicos de ácidos graxos (FAME's) no biodiesel	34
4.1.5. Avaliação estatística do método EN 14103:2001 para determinação da pureza do biodiesel	35
4.1.6. Determinação da viscosidade cinemática do biodiesel	38
4.1.7. Determinação do poder calorífico do biodiesel	39
4.1.8. Avaliação da reação de esterificação de ácidos graxos livres na matéria-prima	39
4.2. Análise das variáveis do processo	39
4.2.1. Avaliação do efeito da temperatura sobre o rendimento da reação de transesterificação alcalina de óleos e gorduras	40
4.2.2. Estudo da influência da razão molar óleo:metanol na produção do biodiesel	41
4.2.3. Influência do tempo de reação e tempo de decantação na produção de biodiesel .	44
4.2.4. Avaliação da velocidade de decantação do glicerol e da agitação	46
4.2.5. Influência da quantidade e tipo de lavagem na produção de biodiesel	48
4.3. Correlação entre propriedades físicas e composição centesimal do biodiesel	51
4.3.1. Poder calorífico e número de cetano do biodiesel em função da composição centesimal dos ésteres metílicos	51
4.3.2. Relação entre viscosidade e perfil de ésteres metílicos do biodiesel	58
5. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	79
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	82
ANEXO A – Dados para apresentação dos resultados da avaliação estatística dos métodos analíticos e efeitos das variáveis do processo	89
ANEXO B – Representação das estruturas moleculares de mono-, di- e triacilgliceróis e os correspondentes ácidos e ésteres metílicos existentes nos materiais estudados	96

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Fluxograma do processo de fabricação de biodiesel	2
Figura 2 – Procedimento padrão para validação de um processo industrial	8
Figura 3 – Mecanismo da transesterificação de um monoéster em meio ácido	9
Figura 4 – Mecanismo da transesterificação de um monoéster em meio alcalino	10
Figura 5 – Esquema da transesterificação de um triacilglicerol em meio alcalino	11
Figura 6 – Planta piloto para produção de biodiesel	19
Figura 7 – Reator para análise por <i>headspace</i>	24
Figura 8 – Diagrama esquemático da válvula de injeção de amostras gasosas	24
Figura 9 – Programação linear de temperatura do cromatógrafo a gás	26
Figura 10 – Gráfico de calibração do fotômetro de chama para análise de sódio	32
Figura 11 – Gráfico de calibração do cromatógrafo a gás para análise de metanol	33
Figura 12 – Gráfico de calibração do HPLC para análise de glicerol	34
Figura 13 – Gráfico de barras mostrando a variação do rendimento com a razão óleo:álcool	44
Figura 14 – Comparação de rendimentos encontrados para avaliação do tempo de reação e de decantação	45
Figura 15 – Formação de ésteres em função do tempo para reação a 60°C, com 400 rpm de velocidade de agitação	47
Figura 16 – Teor de glicerol em função do tempo de decantação do sistema Glicerol-Biodiesel	48
Figura 17 – Comparação de rendimentos encontrados para avaliação da quantidade de lavagens e tipo de lavagem	49
Figura 18a – Cromatograma do biodiesel de óleo de algodão	53
Figura 18b – Cromatograma do biodiesel de óleo de mamona	53
Figura 19a – Cromatograma do biodiesel de óleo de pinhão manso	54
Figura 19b – Cromatograma do biodiesel de óleo de soja	54
Figura 20a – Cromatograma do biodiesel de gordura de frango	54
Figura 20b – Cromatograma do biodiesel de sebo de boi	54
Figura 21 – Correlação entre poder calorífico estimado e experimental. a) PCS ($r = 0,998$); b) PCI ($0,992$). A linha vermelha é a bissetriz dos eixos coordenados (45°)	56
Figura 22 – Correlação entre o número de cetano calculado a partir da equação 12 e da	

equação 13	58
Figura 23 - Cromatogramas dos ésteres metílicos produzidos por transesterificação das matérias-primas: óleo de soja (a), óleo de girassol (b) e óleo de mamona (c)	63
Figura 24 – Equação de Krisnangkura para o cálculo da viscosidade cinemática de ésteres metílicos	64
Figura 25 – Comparação entre os perfis de ésteres metílicos do biodiesel de óleo de soja experimental (Tabela 33) e estimado (Tabela 31)	67
Figura 26 – Comparação entre os perfis de ésteres metílicos do biodiesel de óleo de girassol experimental (Tabela 33) e estimado (Tabela 31)	67
Figura 27 – Comparação entre os perfis de ésteres metílicos do biodiesel de óleo de mamona experimental (Tabela 33) e estimado (Tabela 31)	68
Figura 28 – Comparação entre os perfis de ésteres metílicos do biodiesel da mistura de óleo de soja e óleo de girassol experimental (Tabela 33) e estimado (Tabela 32)	68
Figura 29 – Comparação entre os perfis de ésteres metílicos do biodiesel da mistura de óleo de soja e óleo de mamona experimental (Tabela 33) e estimado (Tabela 32) ...	69
Figura 30 – Comparação entre os perfis de ésteres metílicos do biodiesel da mistura de óleo de girassol e óleo de mamona experimental (Tabela 33) e estimado (Tabela 32)	69
Figura 31 – Comparação entre os perfis de ésteres metílicos do biodiesel da mistura de óleo de soja, óleo de girassol e óleo de mamona experimental (Tabela 33) e estimado (Tabela 32)	70
Figura 32 – Comparação entre os perfis de ésteres metílicos da mistura de biodiesel de óleo de soja e biodiesel de óleo de girassol experimental (Tabela 33) e estimado (Tabela 32)	70
Figura 33 – Comparação entre os perfis de ésteres metílicos da mistura de biodiesel de óleo de soja e biodiesel de óleo de mamona experimental (Tabela 33) e estimado (Tabela 32)	71
Figura 34 – Comparação entre os perfis de ésteres metílicos da mistura de biodiesel de óleo de girassol e biodiesel de óleo de mamona experimental (Tabela 33) e estimado (Tabela 32)	71
Figura 35 – Comparação entre os perfis de ésteres metílicos da mistura de biodiesel de óleo de soja, biodiesel de óleo de girassol e biodiesel de óleo de mamona experimental (Tabela 33) e estimado (Tabela 32)	72
Figura 36 – Gráfico de correlação entre a viscosidade estimada e a viscosidade	

calculada (dados da Tabela 35)	73
Figura 37 – Gráfico de correlação entre a viscosidade estimada (Tabela 35) e a viscosidade experimental (Tabela 36)	73
Figura 38 – Gráfico de correlação entre a viscosidade calculada (Tabela 35) e a viscosidade experimental (Tabela 36)	74
Figura 39 – Gráfico de correlação entre o teor de ricinoleato de metila esperado e o teor encontrado experimentalmente, em função da proporção de óleo de mamona na composição da matéria-prima	75
Figura 40 – Gráfico mostrando a diminuição do teor de ricinoleato de metila produzido em função da proporção de óleo de mamona na composição da matéria-prima	75
Figura 41 – Gráfico de Controle da média (viscosidade) para o processo de produção de biodiesel, mostrando os limites de controle (em preto), os limites de especificação (em vermelho) e as amostras (Tabela 36; em azul)	78
Figura 42 – Gráfico de correlação entre a proporção em que o óleo de mamona entra na mistura como matéria-prima para a produção de biodiesel e a viscosidade final esperada	78

Figuras do Anexo A

Figura A1 – Cromatograma obtido com a primeira repetição da Amostra 1	92
---	----

Figuras do Anexo B

FIGURA B1 – Triacilglicerol	95
FIGURA B2 – Diacilglicerol	95
FIGURA B3 – Monoacilglicerol	95
FIGURA B4 – Um ácido graxo ($Z = OH$) ou um éster metílico ($Z = OCH_3$)	95
FIGURA B5 – Representação molecular do ácido palmítico	96
FIGURA B6 – Representação molecular do ácido palmitoleico	96
FIGURA B7 – Representação molecular do ácido esteárico	96
FIGURA B8 – Representação molecular do ácido oleico	96
FIGURA B9 – Representação molecular do ácido linoleico	96
FIGURA B10 – Representação molecular do ácido α -linolênico	97
FIGURA B11 – Representação molecular do ácido γ -linolênico (isômero do α)	97

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Produção Mundial de Biodiesel em 2005	6
Tabela 2 - Produção Nacional de Biodiesel Puro – B100 em toneladas	6
Tabela 3 – Composição centesimal dos principais FAME's de algumas fontes naturais de triacilgliceróis	12
Tabela 4 – Dados Agrícolas de Oleaginosas Brasileiras	13
Tabela 5 – Composição centesimal dos ácidos graxos constituintes da gordura de frango	34
Tabela 6 – Pureza de amostras de biodiesel	38
Tabela 7 – Rendimento à temperatura de 30 ⁰ C	41
Tabela 8 – Rendimento à temperatura de 60 ⁰ C	41
Tabela 9 – Rendimento à temperatura de 80 ⁰ C	41
Tabela 10 – Rendimento do biodiesel com a razão molar óleo:metanol de 1:3	42
Tabela 11 – Rendimento do biodiesel com a razão molar óleo:metanol de 1:4,6	43
Tabela 12 – Rendimento do biodiesel com a razão molar óleo:metanol de 1:6	43
Tabela 13 – Rendimento do biodiesel com a razão molar óleo:metanol de 1:8	43
Tabela 14 – Rendimento do biodiesel com a razão molar óleo:metanol de 1:10	43
Tabela 15 – Resumo de dados médios obtidos dos ensaios da influência do tempo de reação e de decantação	46
Tabela 16 – Efeitos calculados para o planejamento fatorial 2 ²	46
Tabela 17 – Resultados da Fase 1 (Experimento 2)	47
Tabela 18 – Teores de glicerina no biodiesel encontrados no experimento da Fase 2 ...	48
Tabela 19 – Resumo de dados médios obtidos dos ensaios da influência da quantidade e do tipo de lavagem	50
Tabela 20 – Efeitos calculados para o planejamento fatorial 2 ²	50
Tabela 21 – Composição centesimal em ésteres metílicos dos ácidos graxos das matérias-primas (% m/m)	53
Tabela 22 – Poder calorífico dos ésteres individuais determinados experimentalmente	55
Tabela 23 – Poder calorífico dos biodieseis produzidos determinados experimentalmente ...	55
Tabela 24 – Poder calorífico dos biodieseis produzidos calculados empiricamente	56
Tabela 25 – Poder calorífico (PCS e PCI) experimental (exp) e estimado (est) dos biodieseis produzidos	56
Tabela 26 – Valores de número de cetano (NC) para diversos ésteres de ácidos graxos	57

Tabela 27 – Valores de Número de Cetano de amostras de biodiesel estimados com auxílio da Equação 2 e da composição centesimal dos ésteres metílicos do biodiesel ..	57
Tabela 28 – Viscosidade cinemática de algumas fontes naturais de triacilgliceróis	59
Tabela 29 – Etapas do planejamento experimental	61
Tabela 30 – Codificação dos diversos produtos obtidos	62
Tabela 31 – Composição centesimal em ésteres metílicos dos ácidos graxos das matérias-primas, determinada pelo método de Hartman & Lago	63
Tabela 32 – Composição centesimal (estimativa) em ésteres metílicos do biodiesel produzido	64
Tabela 33 – Composição centesimal (experimental) em ésteres metílicos do biodiesel produzido	64
Tabela 34 – Valores de viscosidade cinemática dos ésteres de ácidos graxos	65
Tabela 35 – Viscosidade cinemática do biodiesel produzido, calculada com auxílio da equação de Krisnangkura	65
Tabela 36 – Viscosidade cinemática do biodiesel produzido, medida experimentalmente .	66
Tabela 37 – Comparação entre o teor de ricinoleato de metila esperado e o teor encontrado experimentalmente, em função da proporção de óleo de mamona na composição da matéria-prima	75

Tabelas do Anexo A

Tabela A1 – Planilha para o cálculo da massa molecular média do óleo de soja	90
Tabela A2 – Planilha para o cálculo da massa molecular média do biodiesel	90
Tabela A3 – Pontos da curva de calibração do fotômetro de chama	90
Tabela A4 – Leituras sucessivas do branco analítico	90
Tabela A5 – Determinação da linearidade da análise cromatográfica na determinação do teor de metanol no biodiesel	91
Tabela A6 – Dados para avaliação do método analítico para determinação do glicerol residual no biodiesel	91
Tabela A7 – Teor de ésteres em amostras de biodiesel (pureza)	91
Tabela A8 – Teor de linolenato de metila em amostras de biodiesel	92
Tabela A9 – Dados para cálculo da incerteza da medição	92
Tabela A10 – Dados para o cálculo do número ideal de repetições na análise de biodiesel	93

Tabela A11 – Massa específica, viscosidade dinâmica e viscosidade cinemática de várias amostras de biodiesel	93
Tabela A12 – Dados para cálculo da incerteza na determinação do poder calorífico do biodiesel	93
Tabela A13 – Aplicação do teste t para os rendimentos médios encontrados	94
Tabela A14 – Legenda de parâmetros e níveis do Planejamento Fatorial	94
Tabela A15 – Planejamento experimental para avaliação da influência do tempo de reação e de decantação	94
Tabela A16 – Resumo dos experimentos da fase 1	94
Tabela A17 – Resumo dos experimentos da fase 2	94
Tabela A18 – Legenda de parâmetros e níveis do planejamento fatorial	94
Tabela A19 – Planejamento experimental para avaliação da influência da quantidade e do tipo de lavagens	95

RESUMO

O processo de produção de biodiesel por transesterificação alcalina foi aplicado a triacilgliceróis oriundos de óleos vegetais (óleo de mamona, óleo de girassol, óleo de soja, óleo de algodão, óleo de pinhão manso) e de gorduras de origem animal (sebo de boi e gordura de frango). Os métodos analíticos para a determinação do teor dos contaminantes (metanol, sódio e glicerol) e da pureza do produto foram avaliados de modo a quantificar a sua confiabilidade e posteriormente foram utilizados para analisar o efeito das variáveis do processo sobre o rendimento. Os resultados analíticos sugerem que rendimentos superiores a 90% foram alcançados quando o processo foi realizado a uma temperatura de 60°C, com uma rotação de 400 rpm, empregando a relação molar óleo/álcool de 1:6 e concentração do catalisador de 0,2% (m/m) em relação à massa de óleo. Finalmente, foi realizado um estudo visando correlacionar quantitativamente a composição centesimal do biodiesel com o seu poder calorífico ($r > 0,99$) e com a viscosidade cinemática ($r > 0,99$), sendo proposta a determinação experimental do poder calorífico para determinação indireta da pureza. Foi também proposto o emprego da composição centesimal do biodiesel para determinação indireta do seu número de cetano ($r > 0,98$).

Palavras-chave: biodiesel, transesterificação alcalina, controle do processo, controle de qualidade.

ABSTRACT

The transesterification process of biodiesel production was applied to triacylglycerols from vegetable oils (castor oil, sunflower oil, soybean oil, cottonseed oil, jatropha oil) and animal fats (beef tallow and chicken fat). The analytical methods to determine the level of contaminants (methanol, glycerol and sodium) and the purity of the product were evaluated in order to quantify its reliability and were subsequently used to quantify the effect of process variables on the yield. The analytical results suggest that yield above 90% were achieved when the process was conducted at a temperature of 60°C, with a rotation of 400 rpm, using the molar ratio oil/alcohol 1:6 and catalyst concentration of 0.2% (w/w) on the mass of oil. Finally, a study aiming to correlate quantitatively the chemical composition of biodiesel with its calorific value ($r > 0.99$) and the kinematic viscosity ($r > 0.99$) was made. Based on these studies, it was proposed the indirect purity determination from the experimental calorific value. It was also proposed the use of the chemical composition of biodiesel for determining indirectly its cetane number ($r > 0.98$).

Keywords: biodiesel, alkaline transesterification, process control, quality control.

1. INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas o mundo foi atingido por um aumento no preço do combustível derivado de petróleo (gasolina, querosene, óleo diesel, gás natural, etc.), lento e gradual no início, mas que atualmente tem sido mais acentuado. As razões são múltiplas: a) a perspectiva de desaparecimento das reservas de petróleo (por se tratar de uma riqueza não renovável), a concentração da propriedade de tais reservas em poucas mãos e a necessidade crescente de combustível provocada pelo aumento populacional e por uma questão cultural.

Ao longo desse tempo várias pesquisas têm sido realizadas, com o objetivo de equacionar essa questão. A procura foi acelerada a partir do momento em que o mundo passou a tomar consciência a respeito da questão ambiental, preocupação essa que culminou com o Protocolo de Kyoto, que passou a vigorar a partir de 1997, apesar do presidente dos Estados Unidos ter se negado a assinar (REVISTA VEJA, 2008). O objetivo do Protocolo de Kyoto foi estimular a elaboração de leis nos diversos países participantes, no sentido de reduzir a emissão de gás carbônico, considerado o principal causador do “efeito estufa”, que tem resultado no aquecimento global.

Em última análise, o Protocolo de Kyoto propõe a redução gradativa do consumo de combustíveis fósseis, reforçando a necessidade do desenvolvimento de combustíveis a partir de fontes renováveis.

Um grande passo no sentido de geração de energia renovável foi o PROÁLCOOL, um programa do governo brasileiro para produção de álcool etílico (atualmente, para uso como combustível, a denominação legal é etanol) a partir de uma fonte renovável, a cana-de-açúcar, que teve início no final dos anos 1970. A idéia do emprego de uma fonte renovável (basicamente um vegetal) é que no replantio a nova planta consome gás carbônico para o seu desenvolvimento, compensando assim a produção de gás carbônico gerada pela sua queima (indireta ou não).

Atualmente o etanol está em alta, principalmente em função do interesse de grandes mercados consumidores, como, por exemplo, os Estados Unidos. Entretanto, o produtor brasileiro (particularmente o pernambucano, que foi pioneiro e já foi o maior produtor de cana-de-açúcar do Brasil) conhece bastante os efeitos devastadores da monocultura sobre o solo.

Esse cuidado resultou na busca de outros processos e outras matérias-primas. Quando Rudolph Diesel, em 1912, empregou óleo de amendoim como combustível no motor desenvolvido por ele, teve uma série de problemas, mais tarde sanados com o emprego de uma fração do petróleo conhecida como **óleo diesel**, em homenagem a ele.

O consumo cada vez maior de derivados de petróleo, uma fonte de energia não renovável e próxima do esgotamento levou os pesquisadores a procurar novas fontes de energia que fossem renováveis. O etanol é hoje, comprovadamente, um bom substituto para a gasolina, no caso dos veículos movidos por motores do ciclo Otto (ignição por centelha). Entretanto, persistia o problema de obtenção de um combustível substituto renovável para os motores do ciclo Diesel (ignição por compressão). Uma das muitas tentativas, talvez a mais bem sucedida, foi a utilização de monoésteres de ácidos graxos com 12 a 20 átomos de carbono. Tal mistura ficou conhecida com o nome de BIODIESEL. Foram então desenvolvidos vários processos industriais para a obtenção de tais ésteres; dentre eles a transesterificação em meio alcalino tornou-se rapidamente a mais popular. Entretanto, tal processo, que no Brasil resultou num programa semelhante ao PROÁCOOL, denominado PROBIODIESEL, ainda é incipiente, do ponto de vista tecnológico. O estudo desenvolvido, no âmbito desta pesquisa, busca oferecer uma contribuição ao desenvolvimento tecnológico do processo de produção de biodiesel através da transesterificação de óleos vegetais e gorduras animais em meio alcalino. Neste trabalho foi empregado o processo de fabricação do biodiesel apresentado no fluxograma da Figura 1.

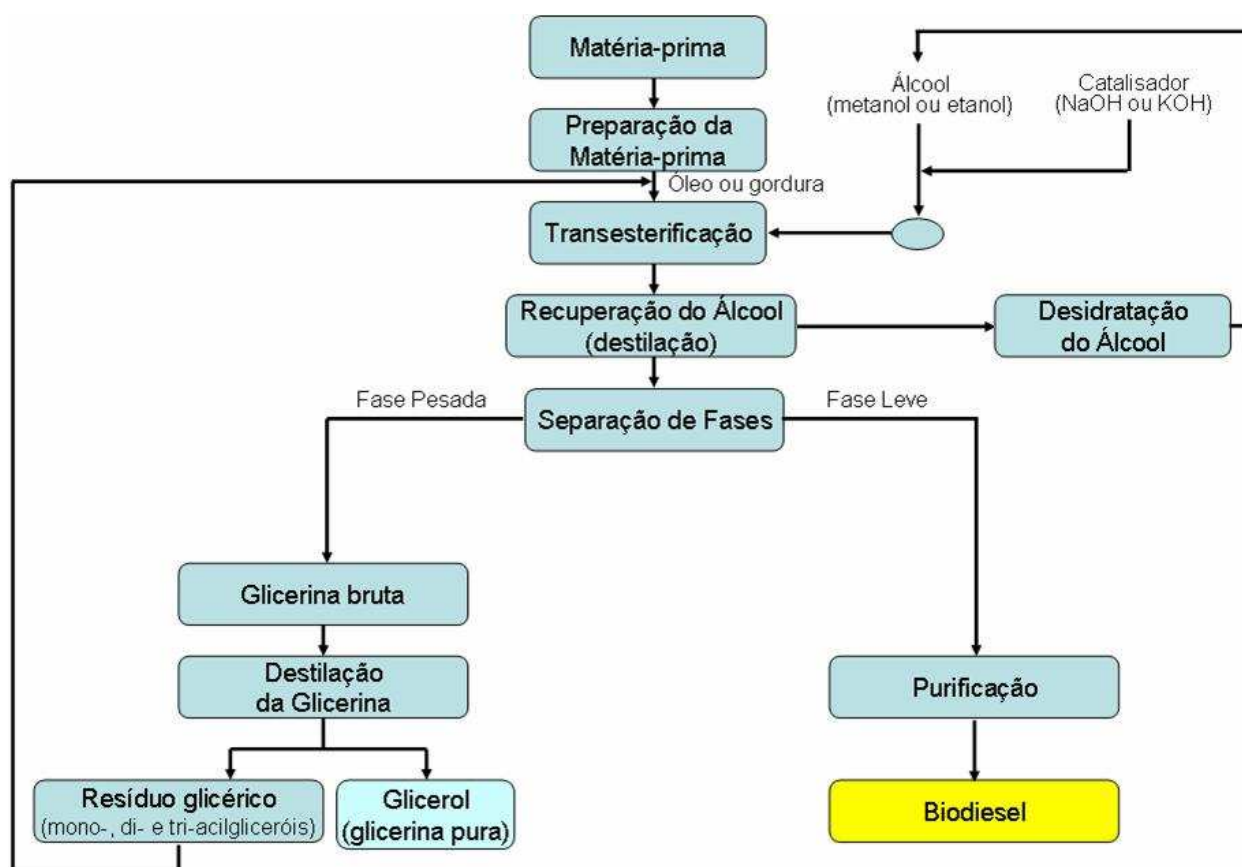


Figura 1 – Fluxograma do processo de fabricação de biodiesel

No texto precedente foi claramente demonstrado a grande importância ambiental, social e econômica do emprego de combustíveis obtidos a partir de fontes renováveis. Mas também foi demonstrado que o biodiesel tem um processo de fabricação muito complexo, ainda apresentando pontos obscuros, os quais estão impedindo um desenvolvimento mais acelerado. Outro aspecto a ser considerado é o custo do controle de qualidade. Alguns métodos analíticos que estão sendo empregados/propostos apresentam um alto custo (exemplo: determinação do teor de sódio por plasma), quando poderiam ser substituídos por outro igualmente confiável, mas de mais baixo custo. Além disso, de acordo com ARAUJO (2006), o controle de qualidade do biodiesel deve ter seu “foco nas propriedades físico-químicas do produto final em vez do processo ou matéria-prima.” Isso é importante, pois deixa de ter importância um ensaio que procure caracterizar determinado analito, substituindo-se o mesmo por outro que quantifique uma característica do produto final que seja influenciada pelo referido analito. Exemplo disso é a determinação da viscosidade. Se o teor de glicerina (livre ou não) é elevado, a viscosidade será aumentada. Por outro lado, se a viscosidade se mantém dentro dos limites da especificação, em princípio o teor de glicerol correspondente não deveria ser importante. É claro que pode haver uma preocupação com o efeito desse teor de glicerol com o tempo (acumulação?). Seria o caso de se rever os limites dessa especificação? O mesmo tipo de raciocínio pode ser aplicado para os demais itens da especificação, os quais serão discutidos na Revisão Bibliográfica. O teor de álcool, por exemplo, diminui a *massa específica* e o *ponto de fulgor*, características que são importantes para o desempenho de um combustível para motores do ciclo Diesel. Se esses parâmetros estiverem dentro da especificação, deve-se concluir que o teor de álcool está também dentro dos limites. Uma análise da atual especificação brasileira (ANP, 2008) segundo esse raciocínio poderia conduzir a três possíveis situações:

- i) Os valores da especificação, em relação às propriedades físico-químicas, estão coerentes com os valores correspondentes aos diversos contaminantes (especificação correta);
- ii) Os valores da especificação, em relação às propriedades físico-químicas, permitem a ocorrência de teores dos diversos contaminantes em níveis que excedem a sua especificação (especificação incorreta).
- iii) Os valores da especificação, em relação às propriedades físico-químicas, exigem teores dos diversos contaminantes em níveis inferiores à sua especificação (especificação incorreta).

No primeiro caso, concluir-se-ia que basta realizar as medidas físico-químicas. Nos demais casos, agora já dispondo de dados experimentais suficientes, os limites da especificação em relação às propriedades físico-químicas seriam modificados, de modo coerente, a fim de atingir a situação (i).

De acordo com KNOTHE *et al.* (2006), as chamadas técnicas hifenadas (ex.: GC-MS) seriam muito úteis para o controle de qualidade do biodiesel, embora existam poucos trabalhos sobre o assunto. Entretanto, “As principais razões são devidas ao alto custo do equipamento e ao alto investimento para a qualificação técnica do pessoal especializado na interpretação dos dados” (KNOTHE, 2006).

O emprego de uma metodologia analítica confiável permitirá uma melhor compreensão do processo de fabricação do biodiesel e conseqüentemente um melhor controle do mesmo. O resultado desse melhor controle do processo é uma garantia de minimização dos custos de fabricação, tornando o produto mais competitivo. Espera-se contribuir para a definição de um sistema analítico de menor custo que o atual, contribuindo assim para a viabilização do PROBIODIESEL, particularmente em relação aos pequenos produtores.

O presente estudo visou avaliar cada etapa do processo de fabricação de biodiesel por transesterificação alcalina de várias matérias-primas, de modo a identificar e quantificar o efeito das variáveis do processo sobre o seu rendimento. Para tanto, os diversos métodos analíticos conhecidos foram aplicados e avaliados com auxílio da Estatística, de modo a estabelecer sua confiabilidade. Também foram avaliados os procedimentos analíticos para medição do poder calorífico e da viscosidade do biodiesel e depois essas propriedades foram correlacionadas quantitativamente com a composição centesimal dos ésteres constituintes do biodiesel. Como resultado, propõe-se a estimativa da pureza do biodiesel a partir dessas propriedades.

De modo específico convergiu-se para a realização das seguintes metas:

- identificação das variáveis em cada etapa do processo através da análise do seu fluxograma;
- aplicação às amostras sintéticas dos vários métodos analíticos disponíveis indicados para cada tipo de material;
- realização de avaliação estatística dos métodos analíticos empregados;
- realização da síntese do biodiesel a partir de várias matérias-primas disponíveis e aplicação do método selecionado para cada tipo de amostra;
- estudo dos efeitos que as diversas variáveis do processo exercem sobre o rendimento do processo de transesterificação.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Considerações iniciais

Quando Rudolph Diesel empregou óleo de amendoim para alimentar seu protótipo, teve dificuldades por causa da alta viscosidade do óleo *in natura*. Entretanto este problema foi resolvido quando G. Chavanne, em 1937, desenvolveu um processo para reduzir a viscosidade do óleo vegetal com óleo de palma, que ele o transformou em monoésteres através de um processo conhecido como **transesterificação**, o que lhe rendeu uma patente (GERPEN, 2004). Em 1980, o cearense Expedito Parente (PARENTE, 2003) registrou uma patente com um processo semelhante. Chegava ao Brasil o futuro biodiesel.

Em 2002, vários países já produziam em larga escala o biodiesel, (ver Tabela 1). Em comum, o emprego do álcool metílico. Nessa Tabela observa-se o crescimento da produção de biodiesel, particularmente na Alemanha, cuja produção prevista para 2009 ultrapassava 2 milhões de toneladas (UFOP, 2005). Em 2004 o governo brasileiro lançou um programa semelhante ao PROÁLCOOL, conhecido como PROBIODIESEL. Era a segunda etapa de um projeto ambicioso que começou em 1998, com o lançamento de editais para a realização de projetos de pesquisa e desenvolvimento.

Hoje é grande o número de pequenas fábricas de biodiesel espalhadas pelo país e maior ainda o número de pesquisadores envolvidos nesse processo, tendo sido criada a RBTB - Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel. A RBTB realizou em Fortaleza, nos dias 29 e 30 de junho de 2005, a segunda Reunião da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel (ECCQ, 2006). Um dos temas intitulou-se “Caracterização e Controle de Qualidade”, enriquecido com 23 palestras de grupos de pesquisa de todo o país, além de pesquisadores da ANP e do INMETRO. Da leitura dessas apresentações depreende-se que as pesquisas ainda são muito incipientes. O tema em questão continua em pauta, demonstrando a sua atualidade. Em 2008, foi realizado em Recife o XVII COBEQ, que trouxe à discussão pela comunidade científica um relevante número de trabalhos sobre o tema, muitos dos quais vieram a enriquecer o presente trabalho.

Paralelamente, outros fatos mostram claramente que ainda há muito que se estudar. Exemplo disso foi a decisão do Estado de Alagoas (JÚNIOR, 2007) em não trabalhar com mamona, a oleaginosa sugerida pelo PROBIODIESEL para os estados nordestinos, no que pese a elevada produção atual de biodiesel, conforme se vê na Tabela 2 (ANP, 2010). Em palestra proferida na UFRGS em novembro de 2006, este pesquisador ouviu de um industrial que desistiu

de produzir biodiesel, alegando que a soja (matéria-prima indicada para a região Sul) estava com uma cotação mais alta que o próprio biodiesel.

Tabela 1 – Produção Mundial de Biodiesel em 2005

País	Tipo	Produção (ton/ano)	Óleo	Álcool
França	B5	366.000	Colza	Metanol
Alemanha (*)	B100	1.500.000	Colza	Metanol
Itália	BXX ¹	320.000	Colza e girassol	Metanol
USA	B20	105.000	Soja	Metanol

(TORRES (2006); UFOP* (2005))

Tabela 2 - Produção Nacional de Biodiesel Puro - B100 em toneladas

Mês	Produção Mês/Ano em Toneladas ^(*)					
	2005	2006	2007	2008	2009	2010
Janeiro	-	967,5	15398,1	69105,6	81316,8	132691,5
Fevereiro	-	938,7	15239,7	69376,5	72201,6	160244,1
Março	7,2	1552,5	20373,3	57312,0	118791,9	192735,0
Abril	11,7	1607,4	16895,7	57915,0	94912,2	166407,3
Maio	23,4	2320,2	23404,5	68399,1	93296,7	182645,1
Junho	20,7	5841,0	24442,2	92490,3	127025,1	184404,6
Julho	6,3	2997,9	24046,2	97007,4	139101,3	186714,9
Agosto	51,3	4591,8	39563,1	98580,6	150377,4	207341,1
Setembro	1,8	6061,5	41411,7	119032,2	144484,2	191353,5
Outubro	30,6	7722,9	48248,1	114135,3	141129,9	174284,1
Novembro	252,9	14422,5	50760,9	106212,6	149572,8	-
Dezembro	256,5	13077,9	44114,4	100847,7	135393,3	-
Total do Ano	662,4	62101,8	363896,1	1050415,2	1447603,2	1778820,3

(*) Adaptado de ANP (2010), considerando uma densidade de 0,9 kg/L.

Casos como os aqui relatados sugerem que o Brasil ainda tem muito que estudar/desenvolver em relação a uma tecnologia própria para produção de biodiesel. Uma das razões é o desconhecimento de detalhes do processo. Só para ilustrar, cita-se aqui a ocorrência de emulsão na etapa conhecida como decantação, que consiste em separar o biodiesel do restante: uma mistura de glicerol, álcool (que é colocado em excesso) e matéria-prima que não reagiu. Finalmente, esse desconhecimento é, ao menos em parte, devido à falta de informações quanto à composição real dos intermediários do processo, que é uma consequência lógica do emprego de métodos analíticos não validados ou incorretamente empregados e de como aqueles intermediários interferem nas propriedades do sistema reacional. Em outras palavras: o desenvolvimento tecnológico padece de um mal antigo: falta de controle do processo. Como avaliar o que está

¹ A notação BXX indica a proporção de biodiesel adicionado ao diesel fóssil. BXX indica uma proporção variável. Essa proporção depende do tipo de veículo (ônibus, táxis, automóveis particulares).

acontecendo, quais fatores influem e como influem (SCHWAB *et al.*, 1987; GEISE, 2002; SOUZA, 2006), se não há um procedimento analítico padronizado? Cabem aqui quatro perguntas finais: Os países tecnologicamente mais avançados (Alemanha e França) estão de fato utilizando uma tecnologia confiável? Por que a especificação brasileira e a sua metodologia analítica são diferentes da empregada pela Comunidade Européia? Apenas por que a matéria-prima não é a mesma? Não seria possível usar mais de uma matéria-prima, principalmente quando a idéia é evitar a monocultura e evitar os problemas causados pela sazonalidade? Portanto, há muitas perguntas ainda sem resposta.

2.2. Controle de processos

O interesse pelo estudo de um processo industrial é explicado por um conjunto de fatores, dentre os quais se destacam;

- A importância intrínseca do produto;
- A necessidade óbvia de garantir a viabilidade econômica do processo.

O sucesso de um estudo direcionado para a melhoria da viabilidade econômica (leia-se "otimização" ou desenvolvimento/aperfeiçoamento tecnológico) é proporcional ao nível de conhecimento básico relacionado com o processo. Esse é um bom exemplo da necessidade de um trabalho interdisciplinar. Um processo químico compreende ao menos uma reação química e como tal é influenciado por um conjunto de variáveis, as mesmas que afetam a reação em si (velocidade de reação e/ou constante de equilíbrio). Quais variáveis interferem e com que intensidade é o objeto primordial de quem inicia um estudo desse tipo. Conhecimentos como *mecanismos de reações* devem incluir os efeitos sobre as mesmas de variáveis como estrutura molecular, temperatura, proporção dos reagentes, pressão, natureza do solvente, velocidade de agitação, dentre outros, que podem, por exemplo, tornar irreversível uma reação reversível (ou vice-versa) e até modificar a cinética da reação.

Vale salientar a importância da formação de subprodutos, coprodutos e intermediários, que também podem influir no curso da reação. Esses produtos outros que não o de interesse podem também influir, facilitando ou dificultando o processo de purificação do produto desejado. Novamente aqui a Físico-Química vem auxiliar o pesquisador, na forma das Operações Unitárias.

Finalmente, não pode ser esquecido outro conhecimento básico extremamente importante, tanto na avaliação dos efeitos de cada uma das variáveis do processo, quanto do próprio método

analítico empregado para avaliar aquela influência, que é a Estatística. Desde o planejamento dos experimentos até a interpretação dos dados experimentais ela se faz presente e é imprescindível.

A implantação de um Sistema de Controle de Processo é um trabalho metuculoso, que exige o cumprimento de uma sequência de atividades (etapas), imprescindíveis para o sucesso do projeto (Figura 2). Se ao longo do trabalho de validação de um processo industrial o projetista omite qualquer uma das etapas descritas, ele corre no risco de não atingir seus objetivos.

O procedimento global tem início em uma escala de laboratório, onde o projetista avalia cada etapa do processo, quantificando a influência de cada variável. Quanto maior a lista inicial de variáveis, maior a chance de acerto. Em paralelo, os métodos analíticos empregados nessa avaliação devem ser validados, à luz da Estatística. Essencial é o conhecimento básico da química envolvida no processo. No caso particular da produção de biodiesel, na opinião do autor, é exatamente esse conhecimento básico, junto com uma correta sistematização do estudo, o que está faltando. Das mais de 200 referências analisadas, apenas um pouco mais de 50 foram aproveitadas e a rigor uma meia dúzia teria sido suficiente para embasar o presente trabalho. As demais servem principalmente para comprovar o que tem sido afirmado: ainda há muita pergunta sem resposta e muitas das respostas encontradas são desnorteantes, posto que contraditórias, ao menos aparentemente, provavelmente por falta de uma correta interpretação dos dados experimentais existentes.

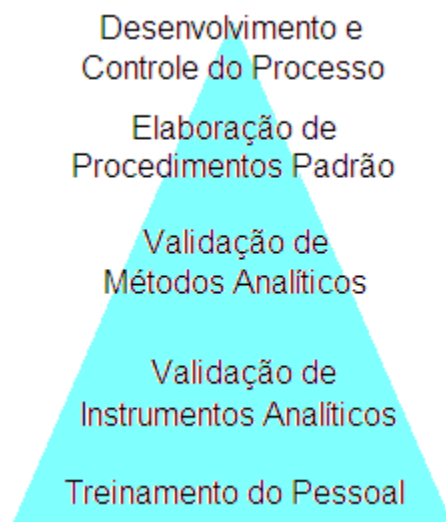


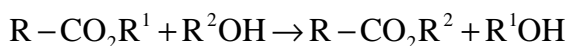
Figura 2 – Procedimento padrão para Validação de um Processo Industrial

Dentre os trabalhos desenvolvidos em todo o mundo, destacam-se, pela qualidade dos mesmos, o livro de KNOTHE *et al.* (2006), que faz uma revisão completa dos vários processos em estudo, da produção mundial e suas perspectivas, assim como das especificações e métodos

analíticos oficiais e propostos e dois detalhados trabalhos de revisão (SCHUCHARDT *et al.*, 1998; MA & HANNA, 1999). Outros artigos serão discutidos nas próximas seções.

2.3. O processo de fabricação de biodiesel

Biodiesel é uma mistura de ésteres de álcoois de cadeia curta, produzidos a partir de ácidos com número variado de átomos de carbono. Na atualidade há várias opções em estudo, como a catálise heterogênea, o que, de acordo com os pesquisadores da área, simplifica o trabalho de purificação do produto (SANTOS *et al.*, 2008; MENDONÇA *et al.*, 2008; FONSECA *et al.*, 2008). Outra corrente tem trabalhado com um processo enzimático (ROCHA *et al.*, 2008; RODRIGUES *et al.*, 2008; COSTA FILHO *et al.*, 2008). Na prática esses ésteres são obtidos a partir de uma reação denominada *transesterificação*, onde um éster se transforma em outro éster, de acordo com a equação:



Nessa equação, R, R¹ e R² são radicais normalmente alifáticos. Essa reação pode ser realizada em meio ácido ou em meio alcalino. Os mecanismos obviamente são diferentes. Na transesterificação em meio ácido (Figura 3), o éster original (1), pela ação do catalisador (normalmente um ácido mineral), encontra-se na forma protonada (2), que lentamente transforma-se no cátion tetraédrico (3). Em seguida ocorre uma rápida transferência do próton para gerar o cátion 4, o qual lentamente perde uma molécula do novo álcool (R¹OH), transformando-se na forma protonada do éster novo (5). Finalmente, a forma (5) perde um próton para o meio, produzindo o novo éster (6). Esta reação em meio ácido é reversível, exigindo um grande excesso de álcool.

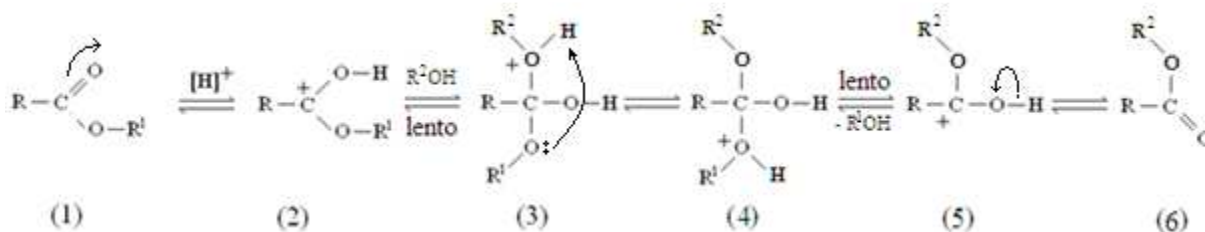


Figura 3 – Mecanismo da transesterificação de um monoéster em meio ácido.

O mecanismo da mesma reação, quando em meio alcalino, embora também reversível, é bastante diferente (Figura 4). Inicialmente a base (normalmente o íon hidróxido proveniente do

hidróxido de sódio ou de potássio) remove um próton do álcool (4) produzindo a espécie reativa (7), um alcóxido. Este, por sua vez, ataca o éster inicial (1) para produzir o intermediário tetraédrico (8), que perde um alcóxido para resultar no éster (6). É importante notar a formação de água na etapa de formação do alcóxido, pois além da reversibilidade da reação, a presença de água no sistema resulta na formação do sal do ácido (*reação de saponificação*), que é uma reação irreversível, o que inibe a transesterificação. SOUSA *et al.* (2008) desenvolveram um procedimento para remoção dessa água com auxílio de uma zeólita 3A.

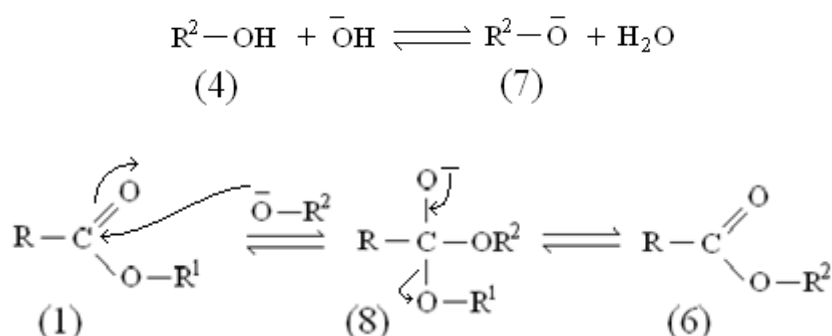


FIGURA 4 – Mecanismo da transesterificação de um monoéster em meio alcalino.

No caso do biodiesel, o éster inicial é um triéster do glicerol (um *triacilglicerol*, na nomenclatura antiga, um *triglicerídio*), exigindo em sua estequiometria três moléculas de (mono)álcool para cada molécula de triacilglicerol, produzindo desse modo três moléculas do monoéster (6). A reação (Figura 5) ocorre em três etapas. Na primeira, mostrada na Figura 5, há formação da primeira molécula de um monoéster e um possível subproduto, um diacilglicerol. Na segunda, forma-se uma segunda molécula de monoéster e uma molécula de outro possível subproduto, um monoacilglicerol. Na terceira etapa, forma-se a terceira molécula de monoéster e uma molécula de glicerol (coproduto).

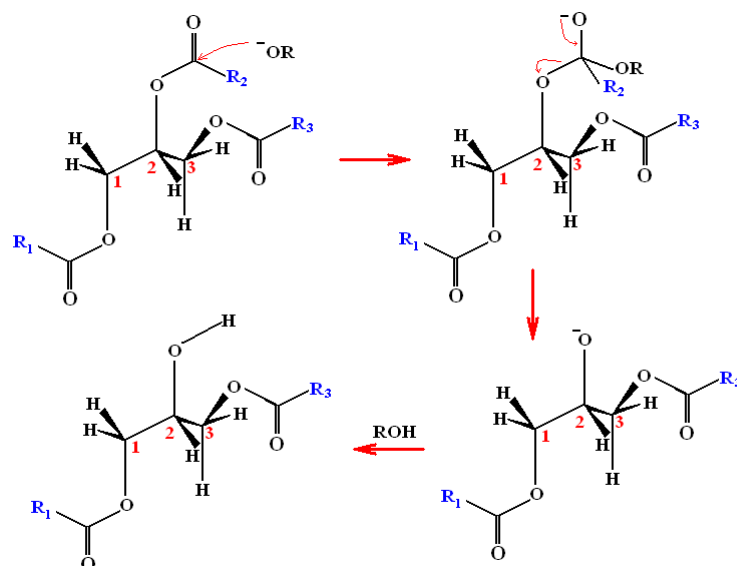


Figura 5 – Esquema da transesterificação de um triacilglicerol em meio alcalino.

Na Figura é mostrada apenas a primeira etapa, quando o triacilglicerol é transformado em um diacilglicerol.

2.4. Matérias-primas

Os triacilgliceróis (TAG's) em questão correspondem a mais de 90% em massa do conteúdo dos óleos vegetais e das gorduras de origem animal, diferenciando-se entre si essas matérias-primas apenas pela composição, conforme se vê na Tabela 3 (PERES *et al.*, 2009). Uma mesma molécula de triacilglicerol poderá ter um, dois ou até três diferentes tipos de grupos acila. A quantificação é feita através de um processo de transesterificação bastante drástico, que resulta em praticamente 100% de conversão, o qual será descrito na parte experimental (Métodos). Deve ser observado que não se faz uma quantificação por tipo de triacilglicerol, mas dos ácidos graxos correspondentes, através de seus ésteres metílicos, conhecidos como "ésteres metílicos de ácidos graxos", ou, em inglês: **Fatty Acid Methyl Esthers (FAME's)**. Misturas de ésteres são internacionalmente conhecidas através desta sigla, a qual será adotada doravante neste trabalho.

No Anexo B são apresentadas as representações das estruturas moleculares dos mono-, di- e triacilgliceróis, seus ácidos graxos e os correspondentes ésteres metílicos identificados neste trabalho.

Tabela 3 – Composição centesimal dos principais FAME's de algumas fontes naturais de triacilgliceróis.

FAME	SOJA	MAMONA	PINHÃO MANSO	ALGODÃO	SEBO DE BOI
Mirístico (14:0)	(*)	(*)	(*)	(*)	5,0
Palmítico (16:0)	23,2	2,3	17,9	17,9	29,1
Palmitoleico (16:1)	(*)	(*)	1,0	(*)	3,2
Estearico (18:0)	5,1	3,0	6,4	3,5	25,3
Oleico (18:1)	29,2	9,9	42,8	24,6	35,8
Ricinoleico (18:1-OH)	(*)	80,3	(*)	(*)	(*)
Linoleico (18:2)	41,0	4,5	31,9	51,6	1,5
Linolênico (18:3)	1,6	(*)	(*)	2,4	(*)

(*) Não detectado. LD = 0,01%. Fonte: PERES *et al.* (2009).

Em princípio, qualquer material rico em TAG's pode ser utilizado como matéria-prima. Entretanto, a escolha da matéria-prima deve considerar alguns aspectos como: disponibilidade na região, facilidade de manejo, produtividade (% de óleo), custo e a própria composição. O Brasil, nesse aspecto, é muito rico em oleaginosas. A opção pela soja, por exemplo, foi baseada no fato de ser a planta cujo cultivo/produção é muito maior do que de outras oleaginosas. A Tabela 4 mostra que em 2007 a produção de soja correspondeu a 92% do total de óleos vegetais produzidos no Brasil (QUINTELLA *et al.*, 2009). Ênfase deve ser dada aos estudos sobre a utilização de óleos usados em frituras, devido à grande contribuição ambiental, além do menor custo dessa matéria-prima (COSTA FILHO *et al.*, 2008; FELIZARDO, 2003; ALMEIDA, MARTIM *et al.*, 2008; COSTA *et al.*, 2008; MORANDIM *et al.*, 2008; LOPES & CRUZ, 2004). Na mesma linha citam-se alguns trabalhos com sebo de boi e óleo de frango (DUARTE *et al.*, 2008; CUNHA, 2008; GOODRUM, 2008; PERES *et al.*, 2009).

Tabela 4 – Dados Agrícolas de Oleaginosas Brasileiras.

Oleaginosa	Teor de Óleo	Produtividade (kg/ha.ano)	Produção de Óleo (kg/ha.ano)	Produção em 2007	Contribuição (%)	Rendimento Médio (kg/ha)	Área Plantada (ha)
Mamona	38-48	1500	720	88574	0,14	576	153850
Girassol	35-42	1600	672	101178	0,16	945	96119100
Amendoim	39	1800	702	227249	0,36	2216	102557
Gergelim	39	1000	390	NI	-	NI	NI
Canola	38	1800	684	NI	-	NI	NI
Dendê	20	20000	4000	155651	0,25	41151	3782
Soja	18	2200	396	57952011	92,54	2816	20581334
Algodão	15	1800	270	4096410	6,54	3652	1121288
Babaçu	6	12000	720	NI	-	NI	NI
Pinhão Manso	35-45	1000-6000	500-2000	NI	-	NI	NI

Obs.: NI = Não Informado. Adaptado de QUINTELLA *et al.* (2009).

2.5. Variáveis do processo

Do conhecimento do processo (transesterificação de triacilglicerol com álcool metílico) os muitos pesquisadores dedicados ao assunto (KNOTHE *et al.*, 2006; DUARTE *et al.*, 2008; MELO *et al.*, 2007; PEREIRA *et al.*, 2008; LOPES e CRUZ, 2004; PEREIRA, 2007; MARIN *et al.*, 2008; MORANDIM *et al.*, 2008; SIQUEIRA CAMPOS *et al.*, 2008) relacionam como fatores controladores as seguintes variáveis:

- Temperatura
- Razão molar álcool:óleo
- Concentração do catalisador (g/100 g de óleo)
- Tempo de reação
- Teor de ácidos livres
- Teor de água no sistema (proveniente do óleo ou do álcool)

Apesar do grande número de trabalho sobre o assunto e de alguma concordância entre os autores em relação a algumas variáveis (por exemplo, há um consenso de que a razão molar mais apropriada é 6:1, ou seja, um excesso de 100% do álcool), ainda há muita discordância em relação a outros aspectos. Por exemplo, enquanto alguns pesquisadores concluíram de seus dados experimentais que um incremento na temperatura resulta também em incremento no rendimento (KNOTHE *et al.*, 2006; DUARTE *et al.*, 2008; MELO *et al.*, 2007; PEREIRA *et al.*, 2008), outros concluíram exatamente o contrário (LOPES & CRUZ, 2004; PEREIRA, 2007; MARIN *et al.*, 2008; MORANDIM *et al.*, 2008). Talvez mais precavidos, SIQUEIRA CAMPOS *et al.* (2008) consideraram seus resultados não conclusivos em relação ao efeito da temperatura.

2.6. A cinética do processo

A cinética do processo é o ponto crucial. Entretanto, um estudo cinético não pode ser satisfatório, completo, se não houver confiabilidade nos estudos que o antecedem, discutidos na seção anterior. Ainda assim importantes contribuições para a compreensão desse importante aspecto são encontradas na literatura. Talvez a melhor revisão tenha sido a de STIEFEL e DASSORI (2009), mas muitos experimentos têm sido realizados, embora ainda conduzindo a conclusões diferentes. (CARDOSO, 2008; GRANJO *et al.*, 2009; MJALLI *et al.*, 2009; TAPANES *et al.*, 2007;

RAMADHAS *et al.*, 2005; CHIU *et al.*, 2005; OLIVEIRA, PEREIRA DA MOTA *et al.*, 2007). É que as condições experimentais não são as mesmas e outras variáveis, como a **agitação**, têm sido negligenciadas. Um estudo muito interessante foi realizado por CHIU *et al.*, que determinaram o coeficiente de distribuição mássica do metanol entre as duas fases (biodiesel e glicerol) em função da temperatura e da razão molar álcool:óleo, observando que com temperaturas mais altas, o arraste do metanol pelo glicerol é menos intenso (CHIU *et al.*, 2005). Essa informação precisa ser confirmada, pois ela poderá demonstrar quem tem razão em relação à influência da temperatura sobre o rendimento.

2.7. Análise econômica

Poucos estudos sobre custos do processo têm sido encontrados (ANDRADE FILHO, 2007; ROCHA *et al.*, 2008). Essa análise é essencial para que se possa avaliar o impacto do custo da qualidade sobre o custo final do produto. De qualquer modo, não deixa de ser importante a preocupação com o uso de métodos analíticos que exijam equipamentos sofisticados e muito caros, principalmente se não se tem certeza sobre a importância da informação analítica obtida em relação aos efeitos do produto sobre o motor.

2.8. Purificação do biodiesel

Grande esforço tem sido direcionado para a purificação do biodiesel. Aparentemente, o processo é simples. Depois de encerrada a transesterificação, a próxima etapa consiste na remoção do álcool excedente. Essa operação pode ser realizada de várias maneiras. Um dos métodos consiste numa lavagem (primeiro com ácido, para neutralizar a base e evitar a saponificação e depois com água). FACCINI (2008) avaliou o aumento da pureza com o número de lavagens com água e também a purificação por adsorção com quatro diferentes tipos de adsorventes. CUNHA (2008) também experimentou o uso de adsorvente (Magnesol), mas para a remoção da água e do álcool residuais. BEVILAQUA *et al.* (2007), com base em resultados experimentais, elaboraram um esboço de um diagrama de fases ternário entre etanol, óleo vegetal e glicerol, para várias frações mássicas do etanol. Segundo eles, "pelo diagrama foi possível notar que para valores de fração mássica do etanol abaixo de 75% o sistema não se encontra homogêneo a 72°C", concluindo que à medida que aumenta a fração mássica do glicerol (à medida que a reação avança), menor a quantidade de óleo requerida para que o sistema passe a ter duas fases. SOLETTI, NEVES JUNIOR *et al.*, (2008) realizaram um estudo semelhante, substituindo o óleo pelo biodiesel, determinando as curvas de equilíbrio líquido-

líquido da mistura ternária em várias temperaturas. STELUTI *et al.* (2008) empregaram centrifugação para acelerar a decantação do glicerol. PEREIRA *et al.* (2008) produziram biodiesel de óleo de amendoim e aplicaram um planejamento fatorial 2^2 para avaliar a influência do pH e da temperatura sobre o número de lavagens e a quantidade de água em cada lavagem e concluíram que o volume de água necessário depende do pH e da temperatura. O mesmo fizeram outros pesquisadores com biodiesel de óleo de coco (ALMEIDA e LOPES, 2008), de óleo de palma (CORRÊA *et al.*, 2008), de óleo de mamona (SOLETTI e COELHO, 2008). Trabalhando com óleo de fritura, COSTA *et al.* (2008) estudaram a eficiência da remoção de glicerol com auxílio de argilas e diatomácea.

2.9. Emprego de óleos mistos

Um estudo bem interessante é a avaliação da reatividade relativa dos diferentes óleos vegetais. O objetivo é verificar a viabilidade de trabalhar com misturas de óleos, para evitar problemas oriundos de escassez momentânea de uma determinada matéria-prima, por causa da sazonalidade. CUNHA (2008) produziu biodiesel a partir de sebo bovino, óleo de frango e óleo de soja e de misturas binárias desses materiais, não encontrando evidências de diferença nas reatividades. SERRA *et al.* (2002) fizeram algo semelhante, com misturas soja/mamona e algodão/mamona, apenas relatando alguma dificuldade na purificação, em comparação com o biodiesel de óleo de soja puro. GONÇALVES *et al.* (2008) compararam as diversas velocidades de esterificação de ácidos graxos catalisados por ácido nióico, através da análise de suas curvas cinéticas, encontrando que entre os ácidos saturados, os de cadeia menor são mais reativos e que entre os ácidos de mesma cadeia, os insaturados são mais reativos.

2.10. Caracterização do produto

Base de qualquer estudo e objetivo do controle de qualidade e do processo como um todo, um conjunto de muitas análises químicas, físicas e físico-químicas foi elaborado por órgão regulamentadores, como a ANP e tem por sua vez sido objeto de estudo e discussão por parte de muitos pesquisadores em todo o mundo. A atual norma brasileira estabelece valores críticos para os diversos possíveis contaminantes (água, álcool, TAG, DAG, MAG, glicerol, sódio), limite mínimo de pureza (total de monoésteres), para algumas propriedades físicas do biodiesel (viscosidade, massa específica) e algumas características exigidas para o bom funcionamento do motor (ponto de fulgor, número de cetano, ponto de entupimento), adotando métodos analíticos específicos para os diversos

ensaios (ANP, 2008). KNOTHE fez uma grande revisão bibliográfica a respeito das diversas técnicas analíticas aplicáveis ao biodiesel, referindo-se, por exemplo, ao uso de espectrofotometria de absorção atômica e de emissão por plasma (ICP) para a determinação do teor de sódio (KNOTHE *et al.*, 2006). No entanto, OLIVEIRA, MAGALHÃES *et al.* (2007) demonstraram que o uso de um simples fotômetro de chama é suficiente, apresentando um limite de detecção quase dez vezes menor que o limite da especificação da ANP, com um coeficiente de variação² de 5%. Uma análise econômica, amparada nesses resultados, aponta definitivamente para essa metodologia como a melhor. Quanto ao glicerol, certamente o mais abundante e preocupante contaminante do biodiesel (aumenta o índice de fumaça, a viscosidade e provoca incrustação nas partes internas do motor, além de promover a absorção de água no armazenamento), RUPPEL e HALL (2007) apresentaram uma boa discussão dos dois métodos oficiais (cromatografia e titulometria).

Outro enfoque, já sugerido por ARAÚJO (2006), é a realização de ensaios que determinem propriedades físico-químicas do biodiesel, em vez de pureza e teores de contaminantes. KRISNANGKURA *et al.* (2006) estabeleceram um modelo termodinâmico para prever a viscosidade cinemática de FAME's saturados a várias temperaturas, a partir da massa molecular. A partir desses dados, segundo demonstraram, é possível determinar, com uma boa precisão, a viscosidade de misturas, sugerindo a sua aplicação para a determinação da viscosidade de misturas obtidas de materiais naturais (biodiesel). É óbvio que a pureza de um biodiesel pode também ser desse modo avaliada (FELIZARDO, 2003). MARCINIUK *et al.* (2008), trabalhando com óleo de soja, babaçu, milho, maracujá e linhaça, mediram a viscosidade cinemática de misturas sintéticas de cada óleo com seu respectivo biodiesel, encontrando uma boa correlação linear, propondo esse procedimento como método de avaliação da pureza do biodiesel. PERES *et al.* (2009) construíram uma equação capaz de prever o poder calorífico, o número de cetano e o índice de cetano de uma amostra de biodiesel a partir de sua composição centesimal. CRNKOVIC *et al.* (2008) determinaram por Análise Termogravimétrica (ATG) a energia de ativação do processo de vaporização de uma amostra de óleo diesel e de misturas desta com biodiesel em proporções conhecidas. Encontraram que a energia de ativação diminui com o aumento do teor de biodiesel, relacionaram essa energia de ativação com o Poder Calorífico Superior (PCS), sugerindo como medida do PCS a medida da ATG. Finalmente, em trabalho semelhante ao de CRNKOVIC, GOODRUM (2008) mediu a volatilidade do biodiesel por ATG e correlacionou com a composição do biodiesel.

² O coeficiente de variação é dado pela relação $CV = 100 \times U/X$, onde U é a incerteza de um conjunto de medidas e X a média aritmética. A incerteza U é calculada multiplicando-se o desvio padrão da média por *t* (de Student).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Os materiais e equipamentos necessários para esta pesquisa, bem como os métodos empregados, serão apresentados nesta seção. Exclui-se a vidraria comum de laboratório (balões volumétricos, pipetas, etc.).

3.1. Materiais

3.1.1. Matérias-primas

As seguintes fontes de triacilgliceróis utilizadas nos diversos experimentos realizados ao longo deste trabalho foram adquiridas no comércio local (Recife – Pernambuco).

- Óleo de mamona;
- Óleo de girassol;
- Óleo de soja;
- Óleo de algodão;
- Óleo de pinhão manso;
- Sebo de boi;
- Gordura de frango;
- Óleo utilizado em frituras;
- Misturas sintéticas dessas matérias-primas.

3.1.2. Equipamentos

Os processamentos de transesterificação dos óleos e gorduras, assim que a metodologia analítica foi desenvolvida, recorreram à utilização dos seguintes equipamentos:

- Reator de vidro, com capacidade para 1 litro, dotado de camisa de aquecimento (circulação de fluido aquecido). Marca FGG (Figura 6).
- Agitador eletro-mecânico com controle de rotação³ marca Fisatom, modelo 713D.
- Cromatógrafo a gás modelo CG-Master, com detector de ionização por chama.
- Fotômetro de Chama marca Benfer, modelo BFC 150.
- Cromatógrafo a líquido Gilson, modelo 305.
- Detector de índice de refração modelo CG 410-B.
- Balança eletrônica ($s = 0,001$ g) Shimadzu, modelo Libror EB-330H.
- Densímetro marca Anton-Paar mod. DMA 4500.

³ Este modelo mantém fixa a velocidade de rotação selecionada, mesmo que seja modificada a viscosidade do meio.

- Reômetro marca Brookfield, modelo LVDV-III.
- Chapa de aquecimento com agitação magnética Fisatom, Modelo 752A.
- Aparelho de *headspace* (fabricação própria).
- Forno mufla marca Quimis, modelo Q318M24.
- Calorímetro digital IKA modelo C-2000.



Figura 6 – planta piloto para produção de biodiesel

1- Reator encamisado de 1 litro; 2- coletor de destilado; 3- painel de controle; 4- bomba de circulação do banho de aquecimento; 5- reservatório com água/glicerol para aquecimento do reator, dotado de controle digital de temperatura (aquecimento elétrico); 6- agitador.

3.1.3. Reagentes

- Ácido sulfúrico p. a. marca F. Maia;
- Álcool etílico anidro p. a. marca F. Maia;
- Álcool metílico p. a. marca F. Maia;
- Cloreto de sódio p. a. marca F. Maia;
- Cloreto de amônio p. a. marca F. Maia;
- Éter etílico p. a. marca F. Maia;
- Fenolftaleína p. a. marca F. Maia;
- Glicerol p. a. marca F. Maia;
- Hidróxido de sódio p. a. marca F. Maia;
- Sulfato de sódio anidro p. a. marca F. Maia;
- Hexano p. a. marca F. Maia;
- Padrões cromatográficos de ésteres metílicos dos ácidos graxos existentes nas matérias-primas, todos da marca Supelco:

- | | |
|--------------------------|----------------------------|
| - Miristato de metila | - Oleato de metila |
| - Palmitato de metila | - Linoleato de metila |
| - Palmitoleato de metila | - Linolenato de metila |
| - Estearato de metila | - Heptadecanoato de metila |

- Ricinoleato de metila produzido no laboratório a partir de uma amostra de ácido ricinoleico fornecido pela professora Sandra Sarmiento (DEQ/UFPE), por esterificação ácida (ver 3.2.10).

3.2. Métodos

Na sequência serão descritos os diferentes procedimentos experimentais (métodos analíticos e de processo) realizados.

3.2.1. Determinação do teor de ácidos graxos livres (AGL) na matéria-prima

De acordo com KNOTHE *et al.*(2006), um teor de ácidos graxos livres superior a 0,5% (m/m) pode dificultar a transesterificação (concorrência com a saponificação). Logo, é importante conhecer esse teor antes de se proceder à transesterificação de um óleo. O teor de ácidos graxos livres foi determinado a partir do índice de acidez, o qual foi determinado experimentalmente com emprego de uma adaptação da metodologia da empresa Meat Research Corporation (1997).

O índice de acidez de um óleo vegetal (ou gordura animal) corresponde à quantidade (em miligramas) de base (KOH ou NaOH) necessária para neutralizar os ácidos graxos livres presentes em 1 g da amostra. O procedimento é realizado em triplicata.

3.2.1.1.Procedimento

- a) Foram pesados 2 g da amostra em balança com sensibilidade mínima de 0,001 g (anotar a massa real; W) em erlenmeyer de 125 mL;
- b) Em seguida, foram adicionados 25 mL de uma solução éter etílico-álcool etílico (2:1) e 3 gotas do indicador fenolftaleína (solução em etanol a 1% m/v);
- c) O material foi titulado com hidróxido de sódio 0,01 M até o aparecimento de coloração rósea (a coloração deve persistir por no mínimo 30 segundos para que seja considerado o fim da titulação). Ao final da titulação, foi anotado o volume de base gasto na titulação (V);
- d) O índice de acidez (IA) foi calculado de acordo com a equação:

$$IA = \frac{40.V.N}{W} \quad (\text{Equação 1})$$

Onde: 40 é a massa molecular do NaOH, V é o volume gasto de solução titulante (em mL), N é a normalidade (mol/L) da solução titulante e W é a massa de amostra empregada no ensaio (g).

Obs.: O volume de solução titulante utilizado no cálculo do índice de acidez (IA) foi a média aritmética dos três valores obtidos com a realização da triplicata.

3.2.1.2. Relação entre Índice de Acidez e Percentual de Ácidos Graxos Livres

Índice de Acidez = IA

Percentual de Ácidos Graxos Livres = % AGL

Obs.: O valor de % AGL é expresso em ácido oléico, cuja massa molecular é 284. Considerando que 1 mol de ácido oléico reage com 1 mol de NaOH (ou KOH), pode ser construída a seguinte regra de três:

$$\begin{array}{r} 284 \text{ — } 40 \\ m_{AGL} \text{ — } 40.V.N/1000 \end{array}$$

Onde m_{AGL} é a massa de ácidos graxos livres presente na amostra e 284 é a massa molecular do ácido oléico.

Resolvendo, fica:

$$m_{AGL} = \frac{284.V.N}{1000} \quad (\text{Equação 2})$$

Dividindo pela massa da amostra (W) e multiplicando por 100, temos:

$$\% AGL = \frac{284}{W} \times \frac{V.N}{10} \quad (\text{Equação 3})$$

Considerando que

$$IA = \frac{40.V.N}{W} \quad (\text{Equação 4})$$

Dividindo uma equação pela outra, fica:

$$\frac{\% AGL}{IA} = \frac{284}{400} \quad (\text{Equação 5})$$

Simplificando, passando IA para o segundo membro e arredondando, fica:

$$\% AGL = 0,7.IA \quad (\text{Equação 6})$$

3.2.2. Determinação do teor de sódio (Na^+) no biodiesel

O procedimento analítico, adaptado de OLIVEIRA, MAGALHÃES *et al.* (2007) consistiu em pirolisar o biodiesel em forno mufla, reduzindo o material a cinzas. Posteriormente, esse material foi dissolvido em solução de ácido nítrico.

Para o preparo da solução padrão foram pesados em balança analítica ($s = 0,001 \text{ g}$) exatamente 2,54 g de NaCl p.a. O NaCl foi então solubilizado em 100 mL de água deionizada e

transferido quantitativamente para um balão volumétrico de fundo chato de 1000 mL. Foi completado o volume com água deionizada. A solução preparada contém 998,6 mg de Na/L. Então, foram feitas diluições com água deionizada de modo a obter concentrações adequadas à confecção da curva padrão: 1 mg/L; 2 mg/L; 5 mg/L; 10 mg/L; 20 mg/L e 50 mg/L.

Uma amostra de biodiesel foi selecionada aleatoriamente do Laboratório de Cromatografia Instrumental. A seguir é detalhado o procedimento:

- a) Pesar em cadinho, com balança analítica ($s = 0,001$ g), 2 g de biodiesel.
- b) Colocar o cadinho contendo a amostra em uma mufla, com a seguinte programação de temperatura: manter a 250°C durante 1 h, elevando a temperatura em seguida para 600°C e assim permanecendo por 4 h, para reduzir o material a cinzas;
- c) Após resfriamento da mufla, retirar o cadinho para completar seu resfriamento;
- d) Dissolver o resíduo inorgânico com aproximadamente 8 mL de uma solução aquosa de ácido nítrico a 1,0 % (v/v) e filtrar.
- e) Transferir a solução para um balão volumétrico de 10 mL e aferir com água destilada e deionizada.
- f) Calibrar o fotômetro de chama e analisar a amostra.

3.2.3. Determinação do teor de metanol no biodiesel

O teor de metanol residual no biodiesel foi determinado por cromatografia a gás através da técnica de *headspace* (Figura 7). Essa técnica consiste em confinar a amostra em um pequeno espaço e submetê-la a aquecimento de modo a vaporizar apenas os voláteis de interesse. Para minimizar o erro analítico, foi empregada uma válvula de injeção de amostras gasosas acoplada ao sistema de *headspace* (Figura 8). O sistema de *headspace* empregado é de fabricação própria. Foi avaliada a precisão do método. Foi também determinado o limite de detecção, encontrando-se um valor inferior ao da especificação em mais de uma ordem de grandeza. As condições analíticas estão descritas na Seção 3.2.8.

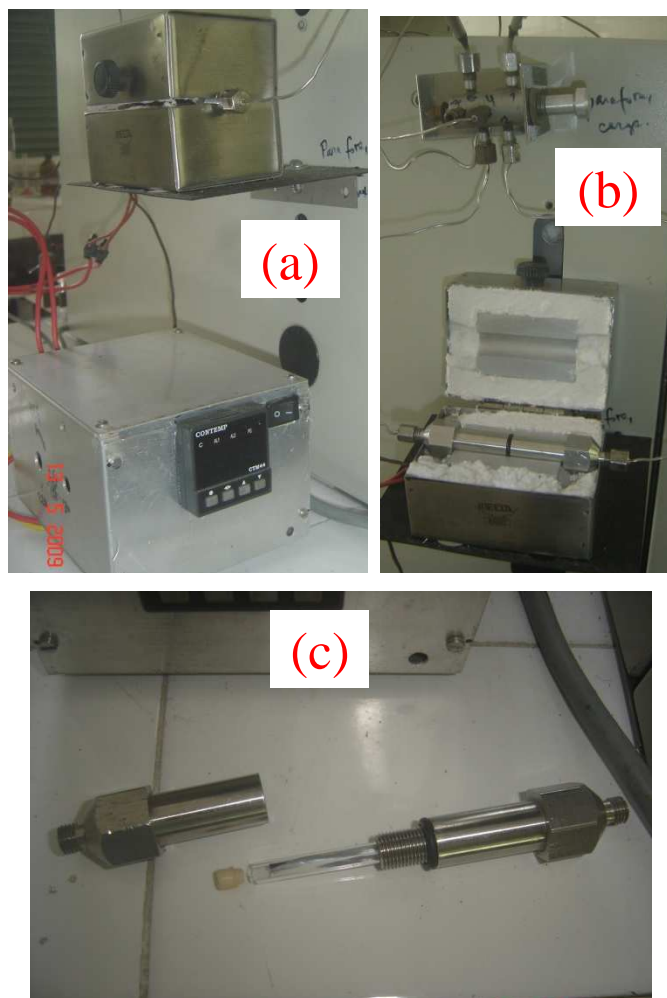


Figura 7 – Reator para análise por *headspace*.

Em (a) se vê a conexão do reator com o cromatógrafo e na parte inferior da figura o controlador de temperatura. Em (b) se vê o módulo de aquecimento aberto e o detalhe da válvula de injeção (ver Figuras 8a e 8b). Em (c) se vê o reator aberto, com o tubo de amostragem.

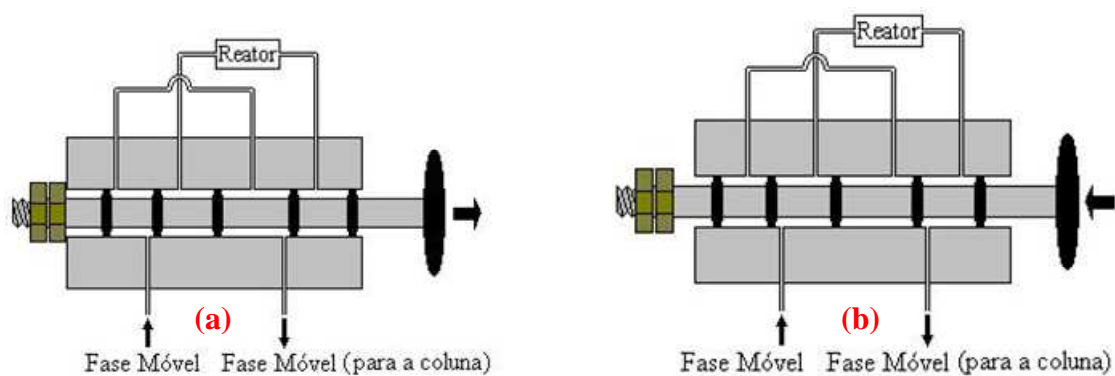


Figura 8 – Diagrama esquemático da válvula de injeção de amostras gasosas.

Em (a) o reator está fechado (fase de vaporização dos voláteis). Em (b) os vapores do analito são transferidos para a coluna (injeção).

3.2.4. Determinação do teor de glicerol no biodiesel

O teor de glicerol foi determinado por cromatografia a líquido (HPLC) através do método de padronização externa. O sistema analítico empregado consistiu de uma bomba isocrática e um detector de índice de refração. A coluna cromatográfica contém a fase estacionária Prevail Carbohydrate ES, tendo 250 mm de comprimento, 4,2 mm de diâmetro e 5 µm de tamanho de partícula. A fase móvel consistiu em uma mistura de água (deionizada) e acetonitrila na proporção de 25:75 (v/v). Foi empregada uma válvula de injeção manual marca Rheodyne, com um volume de amostra de 20 µL. Também foram determinados o limite de detecção e a precisão analítica.

3.2.5. Determinação do teor de ésteres metílicos de ácidos graxos (FAME's) no biodiesel

O teor de ésteres metílicos foi determinado por cromatografia a gás, empregando-se o método de normalização de área. Também foi determinada a pureza do biodiesel, empregando-se o heptadecanoato de metila como padrão interno. A precisão analítica foi avaliada. As condições analíticas estão descritas na Seção 3.2.8.

3.2.6. Determinação da viscosidade cinemática do biodiesel

A viscosidade cinemática foi obtida a partir das informações da viscosidade dinâmica e da massa específica da amostra. Essas análises foram realizadas no Laboratório de Combustíveis do Departamento de Engenharia Química da UFPE (LAC-DEQ/UFPE). A viscosidade cinemática (ν , mm².s⁻¹) é dada pela relação entre a viscosidade dinâmica (μ , g.m⁻¹.s⁻¹) e a massa específica (ρ , g.dm⁻³), de acordo com a equação 7 (valores medidos a 40°C).

$$\nu = \frac{\mu}{\rho} \quad (\text{Equação 7})$$

De posse dos valores de viscosidade, foi feita uma correlação entre os mesmos e a pureza do biodiesel.

3.2.7. Determinação do poder calorífico do biodiesel

O poder calorífico das amostras de biodiesel foi determinado no Laboratório de Combustíveis da Universidade de Pernambuco (POLICOM/UPE). Os resultados encontrados foram confrontados com a composição centesimal dessas amostras, para fins de modelagem.

3.2.8. Análises por cromatografia a gás

As análises por cromatografia a gás (determinação do metanol residual, da composição centesimal e da pureza do biodiesel) foi realizada em um equipamento dotado de programação linear de temperatura e injetor split-splitless. A coluna cromatográfica foi a mesma (30 metros, 0,25 mm e 0,5 μm de espessura de filme). A fase estacionária foi um polietilenoglicol (Carbowax 20M). Em todos os casos a temperatura do injetor/vaporizador foi 240°C e a temperatura do detector (ionização de chama) foi 260°C. A vazão da fase móvel (H_2) foi 1,7 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ e a razão de divisão (split) foi 1:50. No caso do metanol, a temperatura do forno da coluna foi constante (isotérmica) a 40°C. Para as demais análises foi construída a seguinte programação linear de temperatura (Figura 9):

Temperatura inicial	130°C
Duração	2,5 min
Primeira rampa	20°C/min
Duração	2,5 min
Temperatura intermediária	180°C
Duração	2 min
Segunda rampa (limpeza da coluna) ...	20°C/min
Duração	2 min
Temperatura final	220°C
Duração	14 min

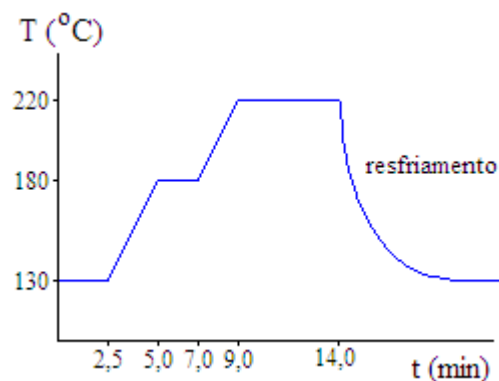


Figura 9 – Programação linear de temperatura do cromatógrafo a gás.

Método de cálculo:

- Para a determinação do teor de metanol foi empregado o método de padronização externa.

- b) Para a determinação da composição dos ésteres foi empregado o método de normalização de área (% área).
- c) Para a determinação da pureza do biodiesel foi empregado um método adaptado da Norma EN14103:2001, descrita a seguir.

Procedimento para determinação da pureza do biodiesel por cromatografia a gás

- a) Preparou-se uma solução contendo 8 mg/mL de biodiesel em hexano;
- b) A 1 mL desta solução foi adicionado 1 mL de uma solução contendo 10,021 mg/mL de heptadecanoato de metila Sigma (padrão interno). As áreas obtidas foram lançadas na equação 8.

$$P\% = \frac{(\sum A)}{A_{EI}} \times \frac{C_{EI} \times V_{EI}}{m} \times 100 \quad (\text{Equação 8})$$

Onde:

P% é a pureza do biodiesel (% , m/m)

$\sum A$ é a área total dos picos dos ésteres, exceto o heptadecanoato de metila;

A_{EI} é a área do pico correspondente ao heptadecanoato de metila;

C_{EI} é a concentração, em mg/mL, da solução do heptadecanoato de metila.

V_{EI} é o volume, em mililitros, da solução do heptadecanoato de metila.

m é a massa, em miligramas, da amostra (biodiesel).

3.2.9. Esterificação dos ácidos graxos livres

Para realização deste experimento é necessário conhecer o teor de ácidos graxos livres (%AGL, 2.2.1). A esterificação seguiu o procedimento de RAMADHAS *et al.* (2005). No exemplo, foi utilizado um óleo com 17% de AGL. Logo, partindo de 1 L de amostra, tem-se 170 mL de AGL. Nesse caso, foram medidos 200 mL de álcool metílico e 5 mL de ácido sulfúrico concentrado (0,5% relativo ao volume de óleo). Para outras quantidades de óleo, ou outros percentuais de AGL, devem ser medidos volumes de álcool metílico e de ácido sulfúrico proporcionais aos valores acima.

3.2.9.1. Procedimento

- a) O óleo foi colocado em balão volumétrico (a capacidade do balão deve ser tal que o volume total dos reagentes corresponda à metade) e aquecido a 50°C, com agitação.
- b) Em outro recipiente o ácido sulfúrico foi dissolvido no álcool metílico e em seguida adicionado ao óleo.
- c) O aquecimento foi mantido sob agitação por mais 30 minutos.
- d) Após esfriar transferiu-se o conteúdo do balão para um funil de separação.
- e) Após nítida separação das fases, foi removida a fase inferior.
- f) A fase superior foi lavada com porções (o volume da porção deve ser de 20% do volume inicial do óleo) de água destilada até pH neutro ao tornassol.
- g) Após decantar a água da última lavagem, o éster foi seco com sulfato de sódio anidro (adicionado pouco a pouco, com agitação, até obter um líquido límpido e transparente).

3.2.10. Transesterificação de triacilgliceróis (método analítico)

As matérias-primas foram submetidas à transesterificação por um método empregado para fins analíticos (HARTMAN & LAGO, 1973), considerado essencialmente quantitativo.

3.2.10.1. Procedimento

- a) O reagente de transesterificação foi preparado por refluxo de uma mistura contendo 2 g de cloreto de amônio (NH_4Cl), 60 mL de metanol (CH_3OH) e 3 mL de ácido sulfúrico (H_2SO_4) concentrado por 15 minutos.
- b) Em um balão de destilação de 250 mL foram pesados exatamente ($s = 0,001$ g) uma massa próxima de 0,5 g da amostra.
- c) Ao balão foram adicionados 5 mL de uma solução de hidróxido de sódio 0,5 N em metanol, deixando-se refluxar durante 5 minutos.
- d) Depois, foram adicionados, à solução ainda quente, 15 mL do reagente de esterificação, deixando-se refluxar por mais 3 minutos.
- e) Após esfriar, transferiu-se a mistura para um funil de separação, sendo adicionados 5 mL de hexano e 10 mL de água saturada com cloreto de sódio.
- f) Após agitar vigorosamente por alguns segundos, deixou-se em repouso para separação completa das duas fases.

- g) Após remoção da fase inferior (água, cloreto de sódio, excesso de álcool, glicerol e hidróxido de sódio) a fase superior foi lavada com outra porção de 10 mL de água saturada com cloreto de sódio.
- h) Finalmente, o material (mistura de ésteres metílicos dos ácidos graxos constituintes da amostra) foi transferido para um recipiente âmbar, ao qual foi adicionado sulfato de sódio anidro para remoção de toda umidade.
- i) A amostra foi conservada sob refrigeração ($T \leq 10^{\circ}\text{C}$) até a realização da análise cromatográfica.

3.2.11. Transesterificação de triacilgliceróis (método “industrial”)

Os muitos experimentos envolvendo a preparação de biodiesel por transesterificação alcalina foram realizados conforme descrito a seguir:

- a) Uma massa de 200 g da amostra foi colocada no Reator (Figura 6).
- b) Em um béquer foi preparado o metóxido de sódio, por dissolução de uma massa m_1 (g) de hidróxido de sódio em uma massa m_2 de metanol. As massas m_1 e m_2 variaram dependendo do objetivo do experimento.
- c) A solução de hidróxido de sódio foi adicionada à amostra previamente aquecida (T).
- d) A temperatura (T) e a agitação (velocidade de rotação; ω) foram mantidas constantes durante o tempo programado (Δt). Os valores de T, ω e Δt variaram conforme o objetivo do experimento.
- e) Em seguida a temperatura foi elevada para remoção do metanol por destilação;
- f) Após esfriar, o conteúdo foi transferido para um funil de separação para remoção do glicerol. O tempo de decantação também variou, dependendo do objetivo do experimento.
- g) Após remoção da fase inferior, a fase superior teve seu pH corrigido para 7,0 com solução de ácido sulfúrico a 10 % (o volume foi calculado em função da massa de NaOH empregada). Após a neutralização deixou-se em repouso até total separação das fases.
- h) Após remoção da nova fase inferior, foram adicionados 100 mL de água saturada com cloreto de sódio, agitando-se vigorosamente por alguns segundos. Em seguida deixou-se

em repouso até total separação das fases. O número de repetições dessa lavagem também foi objeto de estudo.

- i) Após remoção da última água de lavagem o material foi filtrado com papel de filtro faixa branca e armazenado em vidro âmbar para proteger da luz. Um pouco de sulfato de sódio anidro foi adicionado para remover a água residual.

3.2.12. Determinação da massa molecular do óleo (ou gordura) e do biodiesel

Para a determinação da pureza e do rendimento do biodiesel é necessário calcular a massa molecular da matéria-prima (óleo ou gordura) e a massa molecular do biodiesel. Esses parâmetros são determinados com base na composição centesimal, determinada por cromatografia, a partir da transesterificação do óleo pelo método analítico (HARTMAN & LAGO, 1973). Para exemplificar o procedimento será demonstrada a determinação da massa molecular do óleo de soja empregado neste trabalho, que apresentou a composição centesimal mostrada na Tabela A1. Esta tabela é o resumo de uma planilha para cálculo da massa molecular média do óleo. Cálculo equivalente foi empregado para determinar a massa molecular média do biodiesel (Tabela A2). Entende-se por fragmento de ácido a molécula sem a hidroxila (um grupo acila) e por fragmento de glicerol a sua molécula sem os átomos de hidrogênio das três hidroxilas.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A apresentação dos resultados experimentais é realizada em três etapas. Na primeira etapa são apresentados os resultados da avaliação dos diversos métodos analíticos e de síntese empregados e descritos no capítulo precedente. Na segunda etapa são apresentados os estudos realizados com o objetivo de avaliar o efeito das variáveis do processo sobre o rendimento bem como para consubstanciar as propostas a serem apresentadas na terceira etapa. Na terceira etapa é realizado um estudo correlacionando a composição centesimal dos ésteres do biodiesel com o poder calorífico, o número de cetano e a viscosidade cinemática. Nesse estudo é discutida uma proposta visando à determinação da pureza do biodiesel a partir do poder calorífico e também da viscosidade.

4.1. Avaliação estatística dos métodos analíticos

4.1.1. Determinação do teor de sódio (Na^+) no biodiesel

A determinação do teor de sódio por fotometria de chama foi avaliada em relação ao limite de detecção e à incerteza. O objetivo foi verificar a aplicabilidade desse método para o biodiesel e realizar a sua validação. O interesse nessa metodologia se deve ao baixo custo e facilidade operacional envolvida, por exigir apenas um fotômetro de chama e um forno mufla, ao contrário dos equipamentos sugeridos por outros pesquisadores e até por normas oficiais (espectrofotômetro de absorção atômica com forno de grafite e espectrofotômetro de emissão por plasma). Não obstante o alto custo de investimento e a exigência de um treinamento mais especializado, tais equipamentos seriam de fato necessários caso a fotometria de chama não atendesse à legislação. No entanto, os resultados aqui apresentados demonstram claramente que esta técnica atende de fato à legislação. A Tabela A3 do Anexo A apresenta os valores da leitura no fotômetro de chama das soluções-padrão referidas em 3.2.2. Obteve-se um coeficiente de correlação de 0,995. Considerando que cinco pontos são suficientes para se construir uma reta, optou-se por eliminar o ponto de concentração mais alta. Como resultado, obteve-se um coeficiente de correlação bem mais alto: 0,999 (Figura 10). O limite de detecção (LD) foi determinado a partir do branco. Foram realizadas cinco leituras sucessivas do branco. Os resultados estão resumidos na Tabela A4.

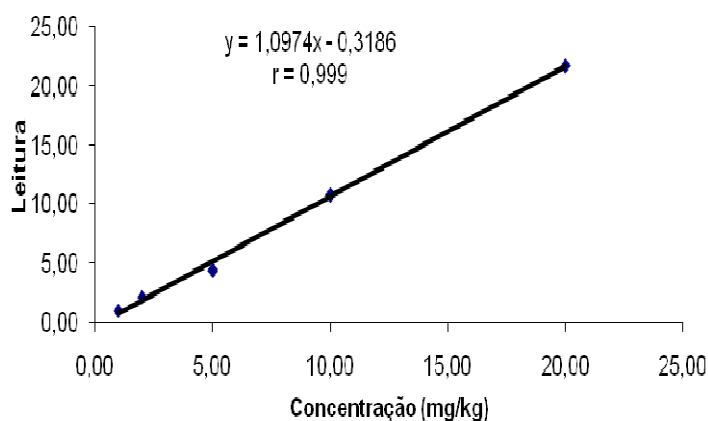


Figura 10 – Gráfico de calibração do fotômetro de chama para análise de sódio

O valor do limite de detecção foi $0,1 \text{ mg Na.L}^{-1}$. O limite de quantificação (LQ) foi calculado conforme a equação $LQ=10 \text{ s/a}$, onde a é o coeficiente angular da reta (Figura 10); e o seu valor foi $0,4 \text{ mg Na.L}^{-1}$. Relacionando com a massa de biodiesel, encontra-se, para a amostra, $LD = 0,5 \text{ mg.kg}^{-1}$ e $LQ = 2,0 \text{ mg.kg}^{-1}$. Logo, o método atende às exigências da legislação (ANP, 2008). Para ilustrar, uma amostra de biodiesel foi selecionada aleatoriamente do Laboratório de Cromatografia Instrumental. O resultado encontrado foi associado ao desvio padrão (0,04; Tabela A4). Admitindo-se leituras em duplicata e aplicando-se a equação geral da incerteza⁴ ($\text{Incerteza} = 3s/\sqrt{n}$), o teor encontrado foi expresso como $3,80 \pm 0,17 \text{ mg/kg}$. Este resultado mostra que a amostra contém sódio em um teor abaixo do limite da especificação brasileira (ANP; 2008), que é de 5 mg/kg .

4.1.2. Determinação do teor de metanol no biodiesel

A legislação brasileira admite um teor máximo de metanol no biodiesel de 0,2% (m/m). O método empregado neste trabalho foi avaliado em relação à precisão e ao limite de detecção. Para tanto, foram preparadas seis amostras de biodiesel⁵ contendo os seguintes teores de metanol: 0,01%, 0,02%, 0,05%, 0,10%, 0,20% e 0,30%. Cada amostra foi analisada em triplicata, obtendo-se os resultados apresentados na Tabela A5. A partir desses resultados foram calculados o limite de detecção e a incerteza da análise. Também foi avaliada a linearidade da

⁴ Neste trabalho, a incerteza é a incerteza da medição, entendida como um “parâmetro associado ao resultado de uma medida que caracteriza a dispersão dos valores que podem ser razoavelmente atribuídos ao medidor.” (ANVISA, 2004).

⁵ Uma amostra de biodiesel produzida no laboratório foi lavada exaustivamente até que não se observou surgimento do pico do metanol no correspondente cromatograma.

resposta (Figura 11). A Figura 11 mostra o gráfico de correlação entre a concentração e a área média das soluções de metanol, onde se vê que a relação é linear ($r = 0,9999$). Para o cálculo da incerteza empregou-se a solução cuja concentração é igual à especificação. O limite de detecção (LD) e o limite de quantificação (LQ) foram calculados a partir das definições:

$$LD = 2h_r \text{ e } LQ = 10h_r$$

A altura média do ruído (h_r) evidentemente, como uma variável que depende de muitos fatores (oscilações da rede elétrica, sujeira no detector, vazamento na linha de fase móvel, etc), varia muito de um laboratório para outro e até em um mesmo laboratório, de um dia para o outro. No momento em que foi realizado o experimento, os cálculos conduziram a um LD (0,0005%) e um LQ (0,0025%) muito inferiores ao limite da legislação (0,02%). A incerteza foi expressa na forma do correspondente coeficiente de variação (CV). O CV calculado⁶ a partir da solução com 0,20% de metanol foi 6,2%. Isto significa que a concentração de uma amostra contendo exatamente 0,2% de metanol será expressa como $0,20 \pm 0,01\%$.

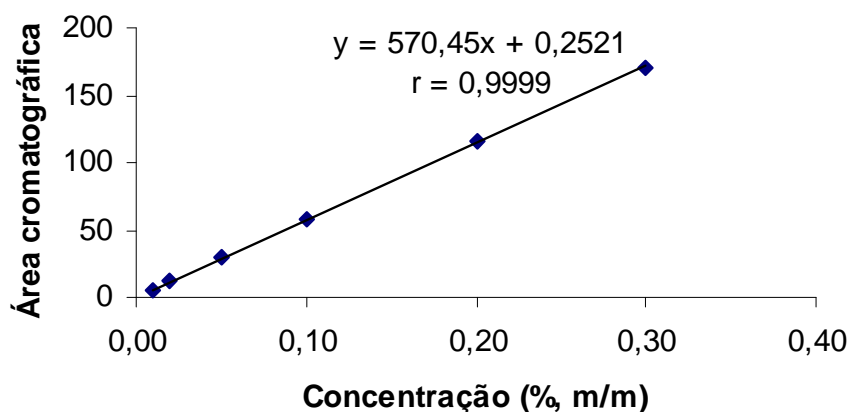


Figura 11 – Gráfico de calibração do cromatógrafo a gás para análise de metanol.

4.1.3. Determinação do teor de glicerol no biodiesel

A legislação brasileira estabelece o limite máximo de glicerol no biodiesel igual a 0,02 % (m/m). Para avaliar a metodologia escolhida foram preparadas soluções de glicerol no intervalo 0,01-0,10 %, que inclui o limite da especificação. A Tabela A6, elaborada a partir de nove soluções de glicerol variando entre 0,01% e 0,10% apresenta as áreas obtidas na análise

⁶ Ver descrição na nota de rodapé da página 18.

cromatográfica. Esses dados foram transformados na Figura 12, que mostra a alta correlação entre si ($r = 0,9986$), o que permite a determinação do teor de glicerol com alta precisão.

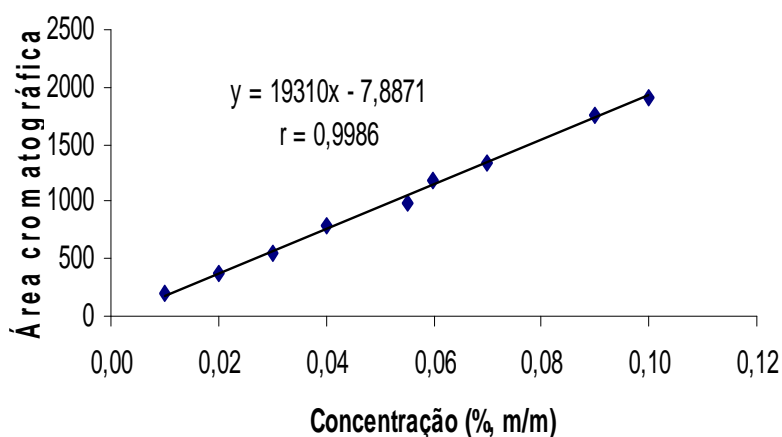


Figura 12 – Gráfico de calibração do HPLC para análise de glicerol.

4.1.4. Determinação do teor de ésteres metílicos dos ácidos graxos (FAME's) no biodiesel

A composição centesimal do biodiesel, do mesmo modo que a composição centesimal dos ácidos graxos existentes na matéria-prima, é determinada por cromatografia a gás, empregando-se o método de cálculo por normalização de área. A Tabela 5 apresenta os dados obtidos na análise de uma amostra de gordura de frango, cujos teores apresentam-se associados à sua incerteza. Na terceira coluna da Tabela 5 é apresentado o correspondente coeficiente de variação (CV).

Tabela 5 – Composição centesimal dos ácidos graxos constituintes da gordura de frango

Ácido	% (m/m)	CV (%)
Mirístico (14:0)	$0,4 \pm 0,1$	25,0
Palmítico (16:0)	$21,4 \pm 1,1$	5,1
Palmitoleico (16:1)	$5,3 \pm 0,3$	5,7
Esteárico (18:0)	$5,0 \pm 0,2$	4,0
Oleico (18:1)	$42,0 \pm 2,1$	5,0
Linoleico (18:2)	$24,5 \pm 1,2$	4,9
Linolênico (18:3)	$1,4 \pm 0,1$	7,1

A incerteza associada foi determinada a partir de cinco repetições de cada amostra. Essa análise restringe-se aos ácidos graxos, ou seja, admite que não existe outro componente na amostra. Seu

resultado deve ser empregado em situações em que há interesse apenas nessa composição centesimal, independente do grau de pureza do material em análise.

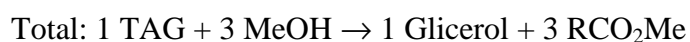
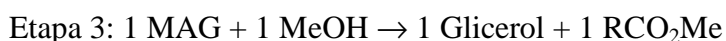
4.1.5. Avaliação estatística do método EN 14103:2001 para determinação da pureza do biodiesel.

A determinação da pureza do biodiesel pode ser realizada por dois diferentes procedimentos gerais:

- a) Determinação da pureza pela medida dos teores absolutos de cada um de todos os ésteres metílicos produzidos (**método direto**);
- b) Determinação da pureza pela medida dos teores de cada uma de todas as impurezas eventualmente existentes (**método indireto**).

O primeiro procedimento é bem mais simples. Uma única análise (por cromatografia) resulta em um cromatograma onde todos os ésteres são detectados e conseqüentemente quantificados. A soma de seus teores absolutos (% m/m) resulta na pureza do biodiesel.

O segundo procedimento exige o conhecimento de todas as impurezas e sua quantificação individual. O somatório dos teores das impurezas, subtraído de 100%, fornece a pureza do biodiesel. Por não ser possível quantificar a todos numa única análise, trata-se de um trabalho mais complexo e mais demorado, exigindo a aquisição de vários tipos de instrumentos analíticos. As impurezas prováveis são facilmente caracterizadas, desde que se tenha conhecimento do que ocorre no processo em questão. Sabe-se que o triacilglicerol sofre transesterificação em três etapas, resumidas nas equações abaixo:



onde TAG, DAG, MAG, MeOH e RCO₂Me são, respectivamente, triacilglicerol (matéria-prima), diacilglicerol e monoacilglicerol (óleo parcialmente transesterificado), álcool metílico (o álcool empregado) e os ésteres produzidos (o biodiesel). Como o rendimento não é quantitativo e o álcool é adicionado em excesso para deslocar para a direita o equilíbrio da reação (que é reversível), TAG, DAG, MAG, MeOH e Glicerol são impurezas naturais do biodiesel. Além

disso, tem-se o catalisador (hidróxido de sódio) e água, adicionada para remoção de tais impurezas. Este trabalho pretende avaliar a determinação da pureza do biodiesel pelo primeiro método por ser este o método empregado tanto na Europa quanto no Brasil, muito embora ambas as legislações também exijam a determinação do residual de todas as impurezas. No caso particular da legislação européia, o teor (% m/m) de FAME no biodiesel é objeto da norma EN14103:2001 (Pureza; método direto). De acordo com essa norma, heptadecanoato de metila (um éster não existente no biodiesel) é adicionado ao biodiesel e a pureza é determinada com auxílio da equação 8.

4.1.5.1. Precisão

A precisão de um método é a declaração da proximidade da concordância entre resultados individuais de ensaio mutuamente independentes e é normalmente expressa em termos de desvio-padrão (ANVISA, 2004). Um teste interlaboratorial organizado em 2000 na Europa com a participação de onze laboratórios, cada um tendo realizado duas determinações em cada amostra, deu os resultados estatísticos indicados a seguir. O teste colaborativo europeu envolvendo onze laboratórios em seis países foi realizado com cinco amostras e encontra-se anexo à Norma EN14103:2001:

Amostra 1: FAME preparado com óleo de colza e óleo de girassol

Amostra 2: FAME preparado com óleo de girassol

Amostra 3: FAME preparado com óleo de colza e contaminado com o óleo de colza

Amostra 4: FAME preparado com óleo de colza

Amostra 5: FAME preparado com óleo de colza e contaminado com o óleo de colza

Deve ser observado que a Amostra 3 e a Amostra 5 são iguais. O teste foi organizado pelo CEN TC 307/WG1 em 2000 e os resultados obtidos foram submetidos à análise estatística de acordo com EN ISO 4259⁷ para fornecer os dados de precisão apresentados nas Tabelas A7 e A8.

4.1.5.2. Análise dos Dados das Tabelas A7 e A8

O objetivo da presente discussão é demonstrar que o costume de determinar a pureza de um determinado produto através de um **método direto** (quantificação do produto) é uma prática

⁷ EN ISO 4259, *Produtos de petróleo – Determinação e aplicação de dados de precisão em relação aos métodos de ensaio*.

equivocada, por conduzir a uma baixa precisão. Por isso, somente é recomendada quando é inteiramente impossível determinar o teor das impurezas, o denominado **método indireto**.

Para o objetivo da presente discussão será considerada a amostra 3 (Tabela A7). Na Tabela A5 estão, entre outras informações, os teores dos ésteres metílicos constituintes de uma amostra produzida a partir de óleo de colza, contaminada com este óleo. O teor dos ésteres (a “pureza” do biodiesel) encontrado pelos laboratórios monitorados foi 90,97% (Tabela A7) e o teor do linolenato de metila (um dos ésteres incluídos naquele percentual) foi 9,07% (Tabela A8). O linolenato de metila será considerado a “impureza”. A amostra 3 foi escolhida exatamente porque a soma dos percentuais citados é praticamente igual a 100% ($90,97 + 9,07 = 100,04$).

Como o desvio padrão da primeira leitura é 0,36%, o seu coeficiente de variação (uma boa medida do erro analítico) é 0,40% ($100 \times 0,36/90,97$). Logo, os limites de confiança são 90,61% e 91,33% ($90,97 \pm 0,36\%$), o que corresponde a um intervalo de confiança de 0,72%. Essa determinação corresponde ao que foi definido como análise direta.

Para a determinação da “impureza”, o resultado foi $9,07 \pm 0,03\%$ (Tabela A8). Esse resultado corresponde a um coeficiente de variação de 0,33%, muito próximo do encontrado acima para a análise direta. Seus limites de confiança são 9,04% e 9,10%, que correspondem a um intervalo de confiança de 0,06%. Se a impureza fosse calculada desse modo, que é o método indireto, o resultado seria $100\% - (9,07 \pm 0,03)\% = 90,93 \pm 0,03\%$. Desse modo, o coeficiente de variação seria 0,03% e os limites de confiança seriam 90,90% e 90,96% (bem mais estreitos!), com um intervalo de confiança de apenas 0,06%. Este intervalo de confiança é uma ordem de grandeza ($0,72/0,06 = 12$) menor que o anterior, ou seja, a precisão analítica, quando são quantificadas as impurezas (método indireto) é muito maior do que quando se emprega o método direto.

A rigor, poderia ser dito que se aquela leitura de 9,07% tivesse sido obtida com uma margem de erro do mesmo tamanho daquela do método direto (intervalo de confiança de 0,72%), seria expressa como $9,07 \pm 0,36\%$, que corresponde a um erro percentual (coeficiente de variação) de 4%, um erro altamente improvável, considerando que o maior erro encontrado na Tabela A8 é menor que 0,1% (0,08% na amostra 4).

Observe-se, finalmente, que as amostras 3 e 5 são idênticas, mas os teores de ésteres encontrados em ambas diferem em 1,64 pontos percentuais, apontando para um erro ainda maior, pois o teor na amostra 5 (92,61%) está acima do limite superior do intervalo de confiança da amostra 3 (91,33%).

Diante do exposto, fica bastante claro que não se deve empregar um método direto para a determinação de uma pureza, mesmo uma tão baixa quanto aquela do exemplo (90%). Entretanto, como já afirmado anteriormente, esse é o método oficial. Por isso, à falta de condições materiais para emprego do método indireto, este foi o método selecionado para este trabalho, apesar das considerações acima.

A Figura A1 representa o cromatograma obtido com a primeira repetição da Amostra 1. A Tabela A9 apresenta os resultados (pureza) de cinco repetições da análise cromatográfica de uma das amostras de biodiesel (Amostra 1). A partir desses valores foi calculada a incerteza com 5 repetições ($CV = 0,36$) e na Tabela A10 o número ideal de repetições ($n = 3$; com $CV = 0,7$), número este que foi empregado na análise das amostras subsequentes, cujos resultados estão na Tabela 6. A pureza encontrada em cada amostra, associada ao erro para análises em triplicata ($0,7\%$) permite afirmar que as amostras 3 e 6 possuem mesma pureza (em termos estatísticos); o mesmo ocorre entre as amostras 5 e 7. Finalmente, mesmo realizando as análises em triplicata, em virtude do tamanho da incerteza ($0,7\%$), observa-se que uma amostra com uma pureza de $95,8\%$, abaixo do limite inferior da especificação européia, é estatisticamente igual a esse limite inferior. Em outras palavras, o método apresenta um baixo poder discriminante (distinguir entre amostras abaixo e acima desse limite inferior).

Tabela 6 – Pureza de amostras de biodiesel

Amostra	Pureza (% , m/m)
1	$95,2 \pm 0,7$
2	$87,6 \pm 0,6$
3	$80,4 \pm 0,6$
4	$73,4 \pm 0,5$
5	$75,6 \pm 0,5$
6	$80,2 \pm 0,6$
7	$75,7 \pm 0,5$

4.1.6. Determinação da viscosidade cinemática do biodiesel

Conforme descrito na Seção 3.2.6, a viscosidade cinemática, calculada a partir da viscosidade dinâmica e da massa específica do biodiesel produzido foi determinada no LAC/UFPE. Os resultados, com as respectivas incertezas, encontram-se na Tabela A11. Esses resultados serão analisados na Seção 4.3.2.

4.1.7. Determinação do poder calorífico do biodiesel

Conforme descrito na Seção 3.2.7, o poder calorífico do biodiesel produzido foi determinado no POLICOM/UPE. Três amostras selecionadas aleatoriamente foram analisadas, todas em triplicata. Os resultados, com as respectivas incertezas, encontram-se na Tabela A12. O coeficiente de variação (CV) médio foi 0,36%. Esses resultados serão analisados na Seção 4.3.1.

4.1.8. Avaliação da reação de esterificação de ácidos graxos livres na matéria-prima

A única amostra que apresentou uma acidez muito alta (19%) foi o óleo de pinhão manso. Esterificação dessa amostra resultou em um produto com um teor de AGL de 0,4%. Para testar a eficácia desse método uma amostra de ácido láurico foi esterificada e em seguida foi submetida a uma análise cromatográfica para determinação do teor de ácido láurico que não reagiu. Este resultado permitiria o cálculo do rendimento da reação. Repetição da reação permitiria então a determinação da sua repetibilidade. Entretanto, não foi detectado o pico do ácido láurico, apesar do seu baixo limite de detecção (0,01%).

4.2. Análise das variáveis do processo

Nesta segunda etapa foram analisadas as influências das variáveis do processo sobre o rendimento. As variáveis estudadas foram:

- Temperatura;
- Razão molar álcool:óleo;
- Tempo de reação;
- Agitação (velocidade de rotação);
- Decantação do glicerol;
- Lavagem do biodiesel.

4.2.1. Avaliação do efeito da temperatura sobre o rendimento da reação de transesterificação

A transesterificação foi realizada com óleo de soja, empregando-se o procedimento descrito na Seção 3.2.11. As análises cromatográficas foram realizadas de acordo com o procedimento descrito na Seção 3.2.8.

Para avaliar o efeito da temperatura da reação sobre o rendimento, os ensaios foram realizados em três diferentes temperaturas: 30°C, 60°C e 80°C, cada um com cinco repetições. Em cada caso, foi determinado o rendimento médio, o qual foi quantificado a partir da massa inicial do óleo, uma vez que o álcool foi adicionado em excesso. O rendimento bruto foi então calculado relacionando-se a massa de biodiesel produzida (após a etapa de purificação) com a massa prevista (em função da massa inicial de óleo). Para tanto, foi necessário determinar o massa molecular do óleo (Seção 3.2.12). Em seguida foi determinado o rendimento real, multiplicando-se o rendimento bruto pela pureza do biodiesel produzido. A pureza, por sua vez, foi determinada de acordo metodologia adaptada da norma EN14103:2001 (Seção 3.2.8).

A partir dos valores acima (pureza, massa molecular médio do óleo e do biodiesel) foi calculado o rendimento com auxílio das equações 9 e 10.

Rendimento bruto:

$$R_{\text{bruto}} = 100 \times \frac{MM_{\text{óleo}}}{m_{\text{óleo}}} \times \frac{m_{\text{biod.prod.}}}{3 \times MM_{\text{biodiesel}}} \quad (\text{Equação 9})$$

Rendimento real:

$$R_{\text{real}} = R_{\text{bruto}} \times \text{Pureza} \quad (\text{Equação 10})$$

As Tabelas 7, 8 e 9 apresentam os rendimentos obtidos para a reação nas três temperaturas selecionadas.

Aplicação do teste F mostrou que os três conjuntos de experimentos foram igualmente precisos. Portanto, é correto aplicar o teste t para comparar as respectivas médias. O valor de F_{tabelado} foi 6,4 (correspondente ao nível de significância de 5%). Este valor foi muito superior aos valores encontrados para $F_{\text{calculado}}$ ao se comparar aos pares os três grupos de experimentos. Para o par 30°C/60°C, encontrou-se 0,3402; para o par 30°C/80°C, encontrou-se 0,4343 e para o par 60°C/80°C, encontrou-se 1,2764.

Para o teste t foi considerado o t_{tabelado} 2,776 (correspondente ao nível de significância de 5%). Os valores de $t_{\text{calculado}}$ para os três pares foram 0,9376 (para o par 30°C/60°C), 0,8416 (para o par 30°C/80°C) e 0,0881 (para o par 60°C/80°C).

Em conclusão: o teste t não considera que a média 57,7% (rendimento real médio do conjunto de experimentos realizados a 30°C) seja estatisticamente superior às dos demais experimentos. Consequentemente, se deve concluir que não há necessidade de aquecimento para a reação de transesterificação, na faixa de temperatura estudada.

Tabela 7 – Rendimento à temperatura de 30°C.

Experimento	Massa de óleo de soja (g)	Massa de Biodiesel (g)	Rendimento bruto (%)	Pureza (%)	Rendimento real (%)
1	101,3	96,6	99,0	67,5	66,8
2	101,4	97,4	99,7	55,2	55,0
3	100,6	95,2	98,2	55,2	54,2
4	100,2	95,3	98,7	55,9	55,2
5	100,3	95,5	98,8	59,8	59,1
MÉDIA			98,9	58,7	58,1

Tabela 8 – Rendimento à temperatura de 60°C.

Experimento	Massa de óleo de soja (g)	Massa de Biodiesel (g)	Rendimento bruto (%)	Pureza (%)	Rendimento real (%)
1	100,2	94,3	97,7	62,9	61,5
2	100,5	93,9	97,0	58,2	56,5
3	100,9	94,5	97,2	43,6	42,4
4	100,6	94,9	97,9	62,5	61,2
5	100,2	94,3	97,7	60,0	58,6
MÉDIA			94,4	57,4	56,0

Tabela 9 – Rendimento à temperatura de 80°C.

Experimento	Massa de óleo de soja (g)	Massa de Biodiesel (g)	Rendimento bruto (%)	Pureza (%)	Rendimento real (%)
1	100,2	94,1	94,1	61,0	59,5
2	100,3	92,6	92,6	63,3	60,7
3	100,9	83,9	-----	63,1	-----
4	100,9	94,0	94,0	58,9	57,0
5	100,6	95,4	95,4	60,0	59,1
MÉDIA			94,0	61,3	59,0

* O resultado do experimento 3 foi descartado, para medida dos rendimentos, pois ocorreu perda de material numa das etapas de purificação.

4.2.2. Estudo da influência da razão molar óleo:metanol na produção do biodiesel

A transesterificação foi realizada com óleo de soja, empregando-se o procedimento descrito na Seção 3.2.11, com um tempo de reação de 60 minutos. As análises cromatográficas foram realizadas de acordo com o procedimento descrito na Seção 3.2.8. Entretanto, para evitar a

influência da lavagem sobre a purificação do produto, não se procedeu à lavagem, parando o processo após a decantação da glicerina. Por outro lado e também para evitar influência da decantação, deixou-se um tempo de decantação bastante longo (24 horas).

Para avaliar o efeito da razão molar óleo:álcool sobre o rendimento, os ensaios foram realizados com cinco diferentes proporções: 1:3; 1:4,6; 1:6; 1:8 e 1:10. Para cada proporção foram realizadas três repetições. Em cada caso, foi determinado o rendimento médio, o qual foi quantificado a partir da massa inicial do óleo, uma vez que o álcool foi adicionado em excesso. O rendimento bruto foi então calculado relacionando-se a massa de biodiesel produzida (após a etapa de purificação) com a massa prevista (em função da massa inicial de óleo). Para tanto, fez-se necessário determinar o peso molecular do óleo e do biodiesel (Seção 3.2.12). Em seguida foi determinado o rendimento real, multiplicando-se o rendimento bruto pela pureza do biodiesel produzido. A pureza, por sua vez, foi determinada empregando-se o procedimento descrito em 3.2.1. Em todos os experimentos a massa de óleo foi mantida constante, variando apenas a massa de metanol.

As Tabelas 10-14 apresentam os rendimentos obtidos para a reação nas cinco razões óleo:álcool. A massa molecular do óleo de soja empregado foi 869,06 g/mol. Considerando a massa de óleo empregada (100 g), a fração molar correspondente foi 0,1151.

Os dados das Tabelas 10-14 (razão óleo:álcool e rendimento médio) foram comparados dois a dois, através do teste t, encontrando-se os resultados apresentados na Tabela A13. O valor de t_{Tabelado} foi 4,303 ($n = 3$; $v = 5\%$).

A Tabela A13 mostra claramente que o rendimento mais alto (78,5%) é estatisticamente maior que o segundo menor valor (70,7%). Logo, é válido concluir que o rendimento mais elevado ocorre quando a razão óleo:álcool é da ordem de 1:6 (Figura 13). Os resultados dos experimentos, baseados em testes estatísticos, mostram que a diferença entre dos seus rendimentos é altamente significativa. Portanto, é importante estabelecer a proporção (razão) entre o óleo (matéria-prima) e o álcool (metílico) em 1:6.

Tabela 10 - Rendimento do biodiesel com a razão molar óleo:metanol de 1:3.

Experimento	Fração molar de óleo	Fração molar de Metanol	Rendimento (%)
1	0,1151	0,3452	31,0
2	0,1151	0,3452	27,6
3	0,1151	0,3452	27,7
MÉDIA	0,1151	0,3452	28,8 ± 0,9

Tabela 11 - Rendimento do biodiesel com a razão molar óleo:metanol de 1:4,6.

Experimento	Fração molar de óleo	Fração molar de Metanol	Rendimento (%)
1	0,1151	0,5293	37,6
2	0,1151	0,5293	34,4
3	0,1151	0,5293	44,8
MÉDIA	0,1151	0,5293	39,0 ± 1,1

Tabela 12 - Rendimento do biodiesel com a razão molar óleo:metanol de 1:6.

Experimento	Fração molar de óleo	Fração molar de Metanol	Rendimento (%)
1	0,1151	0,6904	77,6
2	0,1151	0,6904	76,5
3	0,1151	0,6904	35,0*
MÉDIA	0,1151	0,6904	77,0 ± 2,4

O valor foi descartado para o cálculo da pureza por ter havido um erro.

Tabela 13 - Rendimento do biodiesel com a razão molar óleo:metanol de 1:8.

Experimento	Fração molar de óleo	Fração molar de Metanol	Rendimento (%)
1	0,1151	0,9205	70,3
2	0,1151	0,9205	74,7
3	0,1151	0,9205	62,9
MÉDIA	0,1151	0,9205	69,3 ± 2,1

Tabela 14 - Rendimento do biodiesel com a razão molar óleo:metanol de 1:10.

Experimento	Fração molar de óleo	Fração molar de Metanol	Rendimento (%)
1	0,1151	1,1510	29,1
2	0,1151	1,1510	35,2
3	0,1151	1,1510	28,1
MÉDIA	0,1151	1,1510	30,8 ± 0,9

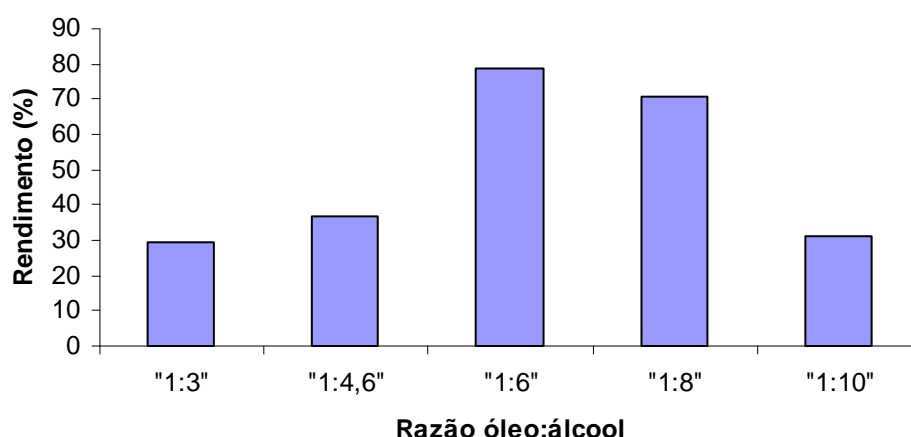


Figura 13 – Gráfico de barras mostrando a variação do rendimento com a razão óleo:álcool

4.2.3. Influência do tempo de reação e tempo de decantação na produção de biodiesel

A transesterificação foi realizada com óleo de soja, empregando-se o procedimento descrito na Seção 3.2.11, com a temperatura de 60°C. As análises cromatográficas foram realizadas de acordo com o procedimento descrito na Seção 3.2.8. A pureza e os rendimentos foram determinados como descrito em 4.2.1. Entretanto, para evitar a influência da lavagem sobre a purificação do produto, não se procedeu à lavagem, parando o processo após a decantação da glicerina.

A agitação foi mantida constante a 400 rpm. Elaborou-se um planejamento fatorial para otimização do número de experimentos, operando-se com dois tempos de reação e dois tempos de decantação. Operou-se com tempos de reação de 30 minutos e 60 minutos e tempos de decantação de 6 horas e 24 horas. Os rendimentos dos ésteres formados foram quantificados, variando entre 52,3% e 60,1% (Tabela A14).

Para otimização dos experimentos foi elaborado um planejamento fatorial 2² realizado em duplicata, para investigação da influência do tempo de reação e de decantação, totalizando oito experimentos, de acordo com as Tabelas A14 e A15.

O software Statistica® 8.0 foi alimentado com os dados de rendimento real médio de cada ensaio. A Figura 14 representa esses valores. Nela se vê que, ao menos numericamente, o rendimento mais alto foi obtido com tempo de reação de 60 minutos e 24 horas de tempo de decantação (Ensaio 4), quando comparado com os ensaios 1 e 3. Entretanto, comparando-se este ensaio com o ensaio 2, observa-se uma diferença pequena (59,75% contra 60,55%). Chega-se a essa mesma conclusão quando os ensaios 1 e 3 são comparados entre si.

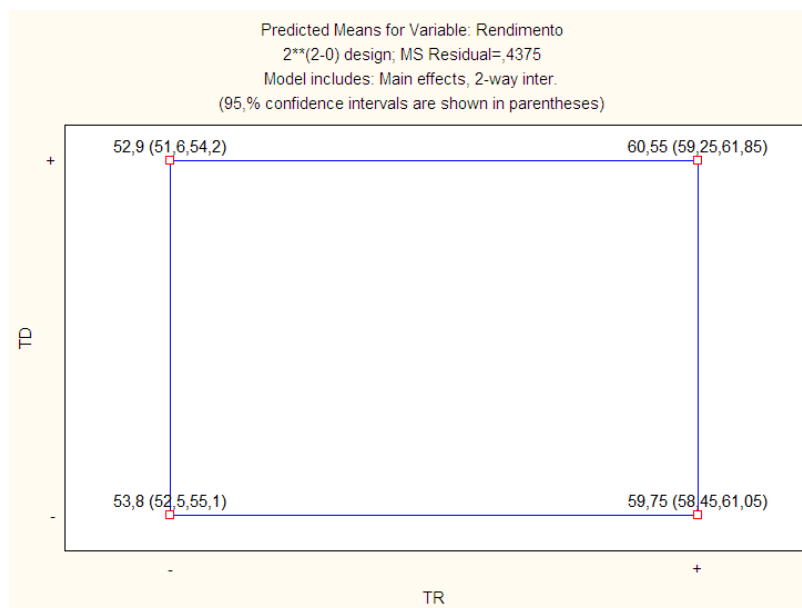


Figura 14 – Comparação de rendimentos encontrados para avaliação do tempo de reação e de decantação.

Através dos resultados calculados, pode-se ver que o efeito da variação do tempo de reação de 30 minutos para 60 minutos se mostrou estatisticamente significativo para o processo, visto que o desvio padrão do efeito principal é menor que o valor do mesmo. Isto significa que ao utilizar um tempo de reação de transesterificação do biodiesel de 60 minutos os rendimentos do processo melhoram 6,8%. Por outro lado, esse aumento no rendimento pode não ser significativo frente aos custos operacionais do processo, pois uma redução de 30 minutos no tempo de reação leva a uma diminuição de custos, que pode conduzir a um preço menor do produto final. Uma análise econômica, que foge aos objetivos deste trabalho, deve ser realizada para se chegar a alguma decisão a respeito.

Em relação ao tempo de decantação, observa-se claramente que não se mostra estatisticamente significativo, permitindo diminuir o tempo de decantação de 24 h para 6 h sem que ocorra alteração significativa no rendimento da reação com óleo de soja.

Já o efeito de interação entre o tempo de reação e o tempo de decantação, a análise dos dados mostra que é estatisticamente significativo para a reação de transesterificação nas condições estudadas. Essa variação no rendimento indica que o tempo de decantação influencia positivamente em 0,85% no rendimento da reação. Do ponto de vista industrial, um aumento de 0,85% talvez não seja importante, em relação ao aumento quadruplicado do tempo de decantação. Fica também aqui a sugestão de se proceder a uma análise econômica. Na Tabela 15 têm-se o rendimento médio, o desvio padrão e a variância de cada ensaio realizado. Utilizando o programa

Statistica® 8.0, calcularam-se os efeitos principais e de interação, bem como o desvio padrão de cada um deles. Os resultados são mostrados na Tabela 16.

Tabela 15 – Resumo de dados médios obtidos dos ensaios da influência do tempo de reação e do tempo de decantação.

Ensaio	TR	TD	Rend. Médio (%)	s	s ²
1	-	-	53,80	0,71	0,50
2	+	-	59,75	0,35	0,12
3	-	+	52,90	0,85	0,72
4	+	+	60,55	0,64	0,40

s – Desvio Padrão; s² - Variância.

Tabela 16 – Efeitos calculados para o planejamento fatorial 2².

Efeito	Estimativa ± Desvio Padrão
Efeitos principais:	
TR	6,8 ± 0,47
TD	-0,05 ± 0,47
Efeitos de interação:	
TR e TD	0,85 ± 0,47

Os resultados dos experimentos, avaliados via testes estatísticos, mostram que as diferenças entre os rendimentos encontrados, no intervalo de 30 minutos a 60 minutos de reação e de 6 h a 24 h de tempo de decantação, são estatisticamente significantes, em particular a influência do tempo de decantação.

4.2.4. Avaliação da velocidade de decantação do glicerol e da agitação

A transesterificação foi realizada com óleo de soja, empregando-se o procedimento descrito na Seção 3.2.11. As análises cromatográficas foram realizadas de acordo com o procedimento descrito na Seção 3.2.8. A pureza e os rendimentos foram determinados como descrito em 4.2.1 e o teor de glicerol foi determinado de acordo com o procedimento descrito na Seção 3.2.4.

Foi empregada a temperatura de 60°C, com razão óleo:álcool de 1:6 e 1 hora de reação. Em relação à agitação, os experimentos foram realizados sem agitação e com agitação a 400 rpm. Foram retiradas seis amostras, com pipeta volumétrica de 10 mL, a cada 10 minutos, sendo a primeira no momento em que se encerrou a reação.

Os experimentos foram divididos em duas fases, por se tratarem de objetivos distintos. Na primeira fase, o objetivo foi verificar a influência da velocidade de agitação sobre o rendimento em ésteres. Na Tabela A16 é mostrado um resumo do planejamento adotado na Fase 1. Na segunda fase, o objetivo foi determinar a velocidade de decantação do glicerol. Para tanto, glicerol foi misturado com biodiesel, na proporção equivalente ao rendimento alcançado no final dos 60 minutos (aprox. 98%). Essa mistura contém 9,9% de glicerol. Mais exatamente, foi preparada uma mistura com 92 g de glicerol e 837 g de biodiesel de óleo de soja isento de glicerol (dentro do limite de detecção da análise – 0,0005%), que seria o resultado de uma transesterificação com 100% de rendimento a partir de 881 g de óleo de soja. A Tabela A17 resume o planejamento da Fase 2. Nesta fase as alíquotas foram retiradas com intervalos de 5 minutos e uma alíquota adicional foi retirada 24 h após o final da reação.

Dentre os experimentos da Fase 1, apenas aquele realizado com agitação (2) mostrou a formação de éster, dentro do tempo de reação de 60 minutos (Tabela 17). Na Figura 15 são plotados os valores da Tabela 17.

Tabela 17 - Resultados da Fase 1 (Experimento 2)

Tempo (min)	10	20	30	40	50	60
Rendimento (%)	57,6	59,3	70,4	76,9	83,1	98,4

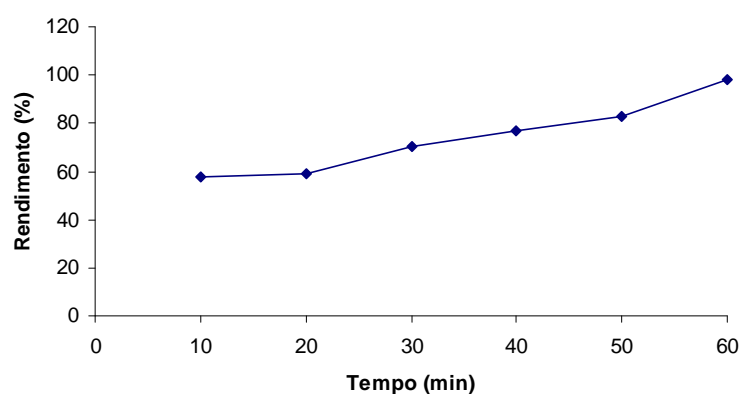


Figura 15 - Formação de ésteres em função do tempo para reação a 60°C, com 400 rpm de velocidade de agitação.

A Tabela 18 apresenta o teor de glicerol em função do tempo de decantação. Analisando a Tabela 18 se vê um teor de glicerol no tempo zero (assim que a amostra é retirada do reator) já diminuído (deveria ser 9,9 %), fato este que denota uma decantação inicial muito rápida; à medida que o tempo vai passando ocorre um decremento ainda acentuado até os 20 minutos;

desse instante até os 35 minutos o decremento fica mais sutil; a partir de 40 minutos não foi detectado glicerol nas amostras subsequentes. A Figura 16 mostra a variação do teor de glicerol no biodiesel com o tempo de decantação (dados da Tabela 18). O regime turbulento mostrou-se determinante para a produção do biodiesel. Pelo visto, a agitação é um fator preponderante para permitir maior contato entre os reagentes. O tempo de espera para a decantação do glicerol fica em torno dos 40 minutos, mostrando que não há necessidade de um tempo maior para obtenção de um biodiesel com alto grau de pureza. Esse tempo proposto fica assegurado pela não detecção de glicerol nas alíquotas tomadas a partir dos 40 minutos, principalmente em se considerando o baixo limite de detecção.

Tabela 18 – Teores de glicerina no biodiesel encontrados no experimento da Fase 2.

Tempo (min)	00	05	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60	75
Glicerina (% , m/m)	7,34	4,39	2,53	2,11	1,94	1,27	1,27	0,67	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

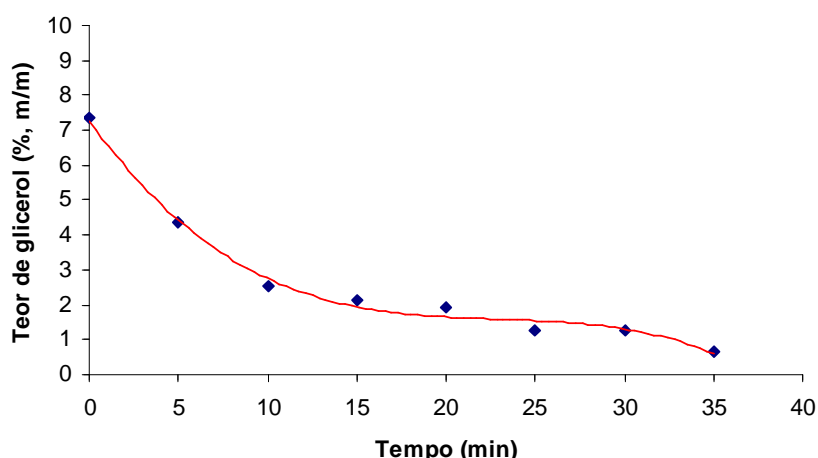


Figura 16 – Teor de glicerol em função do tempo de decantação do sistema Glicerol-Biodiesel.

4.2.5. Influência da quantidade e tipo de lavagem na produção de biodiesel

A transesterificação foi realizada com óleo de soja, empregando-se o procedimento descrito na Seção 3.2.11. As análises cromatográficas foram realizadas de acordo com o procedimento descrito na Seção 3.2.8. A pureza e os rendimentos foram determinados como descrito em 4.2.1.

Foi empregada a temperatura de 60°C, razão óleo:álcool de 1:6 e 1 hora de reação, com uma velocidade de agitação de 400 rpm, variando apenas a etapa da lavagem, objetivo deste trabalho. Para a realização dos experimentos da influência da quantidade e do tipo de lavagem, foi elaborado um planejamento fatorial 2^2 realizado em duplicata, totalizando oito experimentos, de acordo com as Tabela A18 e A19.

Deixou-se em repouso por 24 horas, para garantir total decantação. Removeu-se a parte inferior que contém o coproduto da reação (glicerol), além do óleo que não reagiu ou reagiu parcialmente (mono, di e triacilgliceróis). Ajustou-se o pH da camada superior (biodiesel impuro) com uma solução de ácido sulfúrico a 10%, até ficar neutro ao tornassol. Foi realizada a lavagem da fase superior com água ou com solução saturada de cloreto de sódio para remoção de resíduos de glicerol, metanol e hidróxido de sódio. O biodiesel foi levado à estufa por uma hora para secagem e armazenado em recipiente de vidro âmbar, para posterior análise.

De acordo com o planejamento experimental da Tabela A20, verificam-se na Figura 17 os valores de rendimento médio de cada ensaio realizado. Percebe-se, portanto que os experimentos não apresentam diferenças significativas nos rendimentos.

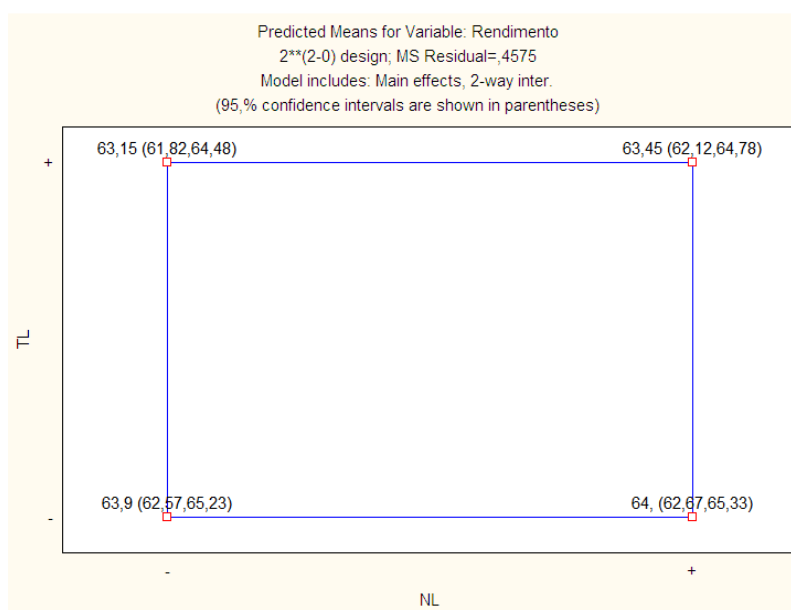


Figura 17 – Comparação de rendimentos encontrados para avaliação da quantidade de lavagens e tipo de lavagem.

Na Tabela 19, tem-se a média de rendimento, o desvio padrão e a variância de cada ensaio realizado. Utilizando o programa Statistica® 8.0, calcularam-se o valor dos efeitos

principais e de interação, bem como o desvio padrão de cada um deles. Os resultados são mostrados na Tabela 20.

Tabela 19 – Resumo de dados médios obtidos dos ensaios da influência da quantidade e do tipo de lavagem.

Exp.	NL	TL	Rend. Médio	s	s ²
1	-	-	63,9	0,14	0,02
2	+	-	64,0	0,28	0,08
3	-	+	63,1	0,78	0,60
4	+	+	63,4	1,06	1,12

NL = Número de lavagens; TL = Tipo de Lavagem.

Tabela 20 – Efeitos calculados para o planejamento fatorial 2².

Efeitos	Resultado \pm Desvio Padrão
Efeitos principais:	
NL	0,20 \pm 0,48
TL	-0,65 \pm 0,48
Efeitos de interação:	
NL e TL	0,10 \pm 0,48

Através dos resultados calculados (Tabelas 19 e 20), é possível ver que o efeito da variação da quantidade de lavagens de 1 para 3 não se mostrou estatisticamente significativo para a purificação, visto que o desvio padrão do efeito principal é maior que o valor do mesmo. Isto significa que ao utilizar uma ou três lavagens ao término da separação das fases da reação de transesterificação de biodiesel as purezas do biodiesel ficam semelhantes. Esta constatação é particularmente importante para os custos operacionais do processo, pois uma diminuição da quantidade de água (e consequentemente da duração do processo) acarreta uma diminuição dos custos nas usinas de biodiesel, resultando em um preço menor do produto final e menos poluição (ou menor custo no tratamento desse efluente).

Para o efeito do tipo de lavagem na reação, foi necessário determinar o valor do intervalo de confiança (IC), com confiabilidade de 95 % e 4 graus de liberdade ($t = 2,776$). O resultado ($IC = 1,33$) é maior que o valor do efeito principal do tipo de lavagem; portanto, este efeito é estatisticamente insignificante para a reação de transesterificação nas condições estudadas. Ao alterar-se o tipo de lavagem utilizada na reação de água pura para água saturada de cloreto de sódio, há uma diminuição no rendimento da reação de 0,65 %, em média. Essa pequena diminuição no rendimento é mais uma das vantagens da utilização apenas de água pura.

Pelo mesmo motivo do efeito da quantidade de lavagens, não há interação entre o número de lavagens e tipo de lavagem utilizado no processo. Isto é importante para o processo realizado, pois permite que se possam fazer pequenas variações da quantidade de lavagens (para menor) no processo, sem causar uma perda no rendimento da reação ao se trabalhar com uma ou até três lavagens nas condições estudadas.

Lavando somente com água obteve-se o mesmo rendimento, com uma ou três lavagens (63,8%). Com água saturada de sal encontrou-se uma variação bastante discreta: uma lavagem (63,1%), três lavagens (63,4%). Os resultados desse primeiro grupo de experimentos conduziram à conclusão de que a influência da quantidade de lavagens e do tipo de lavagem é desprezível, de acordo com as condições propostas e tratamento estatístico.

4.3. Correlação entre propriedades físicas e pureza do biodiesel

Nesta última parte do trabalho são apresentados dois estudos que têm como objetivo verificar se é possível correlacionar algumas propriedades físicas do biodiesel, como a viscosidade, com a sua composição centesimal em ésteres e por extensão a pureza do biodiesel.

4.3.1. Poder calorífico e número de cetano do biodiesel em função da composição centesimal dos ésteres metílicos

O poder calorífico, ou calor de combustão, representa a quantidade de calor transferida na câmara durante a combustão e indica a energia disponível no combustível. Quanto maior o poder calorífico, maior é a energia contida no combustível. Portanto, o poder calorífico é um parâmetro importante para comparar o consumo de biodiesel em relação ao de óleo diesel. O poder calorífico é classificado em poder calorífico inferior (PCI) e poder calorífico superior (PCS). A diferença entre os dois é que no PCI a água formada entra em forma de vapor, enquanto que no PCS, a água encontra-se na fase líquida. A diferença em valor entre os dois é a entalpia de vaporização da água contida nos gases de exaustão (PERES, 2006).

O número de cetano⁸ é a medida da qualidade de ignição do óleo diesel e determina o tempo necessário para que o combustível entre em combustão após a sua injeção. Valores altos do número de cetano indicam que o combustível entrará em combustão mais rapidamente do que aqueles que apresentam um número de cetano mais baixo (GERPEN, 2004; GERPEN, 2007; PERES, 2006). O ensaio para determinação do número de cetano necessita de um motor padrão

⁸ Cetano é o nome comercial do n-hexadecano.

(motor CFR), operando em condições também padronizadas. Para calibrar a leitura, atribui-se ao cetano o valor 100 para o NC e ao α -mentil-naftaleno o valor 0 (zero). Em vista da pouca praticidade desse ensaio, as refinarias trabalham com o *Índice de Cetano*, que é calculado a partir da *densidade* e da *temperatura de destilação de 50% do produto*, com auxílio de uma equação desenvolvida pela ASTM (American Society for Testing Materials):

$$IC = 454,74 - 1641,416D + 774,74D^2 - 0,554B + 97,803(\log B)^2$$

onde D e B são, respectivamente, a densidade a 15°C, expressa em g/cm³ e a temperatura de destilação de 50% do produto, em °C.

O escopo deste trabalho foi avaliar a correlação entre cada uma das propriedades consideradas com a composição centesimal dos ésteres constituintes do biodiesel. Para tanto, as matérias-primas foram submetidas a uma transesterificação com álcool metílico empregando o hidróxido de sódio como catalisador, de acordo com a metodologia descrita na Seção 3.2.11. Também foi realizada a transesterificação descrita na Seção 3.2.10, com o objetivo de confirmar o teor de ésteres. As análises cromatográficas foram realizadas de acordo com o procedimento descrito na Seção 3.2.8. O poder calorífico e o número de cetano foram calculados empiricamente, a partir da composição centesimal e do poder calorífico e do número de cetano de cada éster individual, determinados experimentalmente. Finalmente, foi realizada a determinação experimental do poder calorífico e do número de cetano das diversas amostras de biodiesel produzidas, comparando-se estes resultados com aqueles calculados empiricamente.

Para a realização do trabalho foram adquiridas amostras das seguintes matérias-primas: óleos de algodão (*Gossypium herbaceum*), de mamona (*Ricinus communis*), de pinhão manso (*Jatropha curcas*), de soja (*Glycine max*) e gorduras de boi (sebo) e da carcaça de frango.

O poder calorífico superior (PCS) e o poder calorífico inferior (PCI) dos vários ésteres metílicos individuais (padrões Sigma) e das amostras de biodiesel foram determinados em um calorímetro digital IKA C-2000 no Laboratório de Combustíveis e Energia da Escola Politécnica de Pernambuco da Universidade de Pernambuco (POLICOM/UPE), de acordo com as Normas DIN 51900, ISO 1928, ASTM D240, ASTM D1989 e ASTM E711.

O PCS e o PCI das amostras de biodiesel foram também estimados como uma média ponderada dos respectivos valores dos ésteres individuais (equação 11), onde PC_i e C_i são, respectivamente, o poder calorífico (superior ou inferior) e o teor (g/100 g) de cada éster no biodiesel:

$$PC = a \times \frac{\sum(PC_i \times C_i)}{100} + b \quad (\text{Equação 11})$$

Os valores de PCS e PCI dos ésteres individuais foram então lançados na equação acima, juntamente com os respectivos teores, no biodiesel de cada matéria-prima, obtendo-se o valor de PCS e PCI de cada biodiesel. Os coeficientes *a* e *b* foram calculados para PCS e PCI.

A Tabela 21 apresenta a composição centesimal dos ésteres metílicos resultantes da transesterificação das matérias-primas. Os respectivos cromatogramas estão representados nas Figuras 18, 19 e 20.

Tabela 21 – Composição centesimal em ésteres metílicos dos ácidos graxos das matérias-primas (% m/m)

Éster	Algodão	Soja	Mamona	Pinhão manso	Gordura de frango	Sebo de boi
Mirístico (14:0)	0,7 ± 0,1	(*)	(*)	(*)	0,4 ± 0,1	4,1 ± 0,2
Palmítico (16:0)	27,2 ± 1,4	12,9 ± 0,6	1,9 ± 0,1	15,0 ± 0,7	21,4 ± 1,1	28,7 ± 1,4
Palmitoleico (16:1)	0,8 ± 0,1	(*)	(*)	1,3 ± 0,1	5,3 ± 0,3	1,3 ± 0,1
Esteárico (18:0)	2,7 ± 0,1	3,1 ± 0,2	1,0 ± 0,1	5,5 ± 0,3	5,0 ± 0,2	38,9 ± 1,9
Oleico (18:1)	17,5 ± 0,9	22,9 ± 1,1	4,7 ± 0,2	42,4 ± 2,1	42,0 ± 2,1	26,3 ± 1,3
Linoleico (18:2)	51,2 ± 2,6	56,1 ± 2,8	5,5 ± 0,3	35,9 ± 1,8	24,5 ± 1,2	(*)
Linolênico (18:3)	(*)	4,9 ± 0,2	(*)	(*)	1,4 ± 0,1	0,7 ± 0,1
Ricinoico (18:1-OH)	(*)	(*)	87,0 ± 4,3	(*)	(*)	(*)
TOTAL	100,0 ± 5,1	100,0 ± 5,0	100,0 ± 5,1	100,0 ± 5,0	100,0 ± 5,1	100,0 ± 5,1

(*) não detectado (Teor inferior a 0,1%).

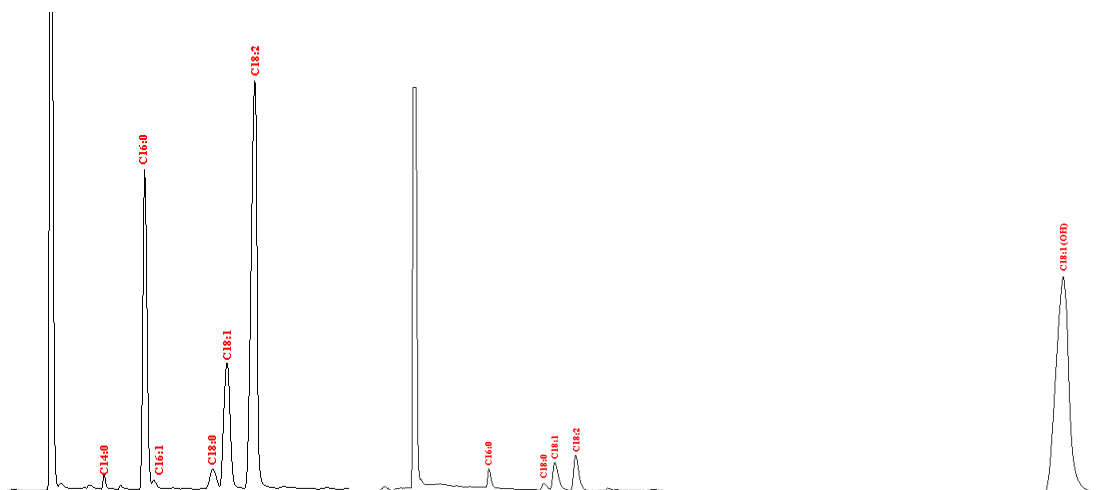


Figura 18a – Cromatograma do biodiesel de óleo de algodão.

Figura 18b – Cromatograma do biodiesel de óleo de mamona.

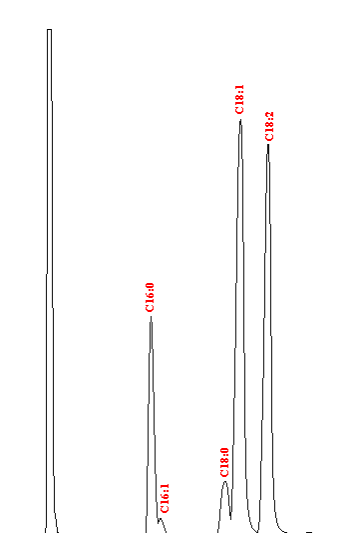


Figura 19a – Cromatograma do biodiesel de óleo de pinhão manso.

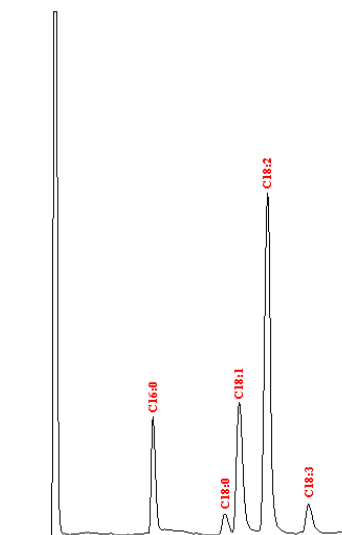


Figura 19b – Cromatograma do biodiesel de óleo de soja.

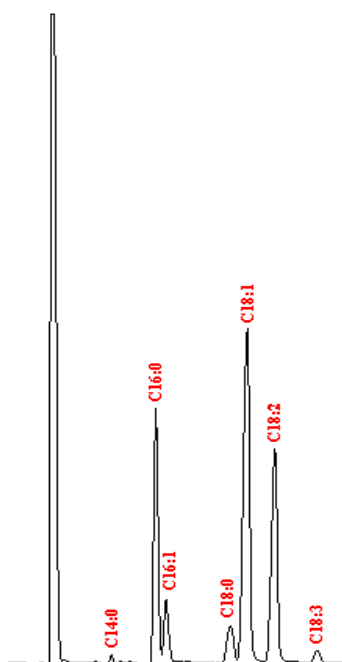


Figura 20a – Cromatograma do biodiesel de gordura de frango.

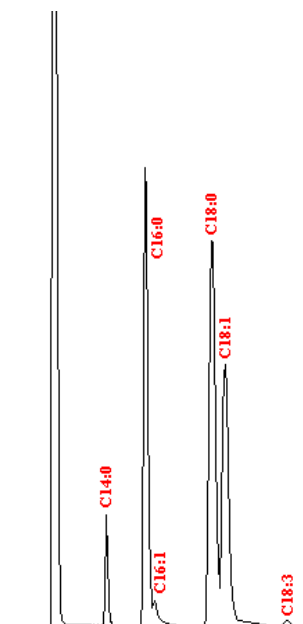


Figura 20b – Cromatograma do biodiesel de sebo de boi.

A Tabela 22 apresenta os valores de poder calorífico determinados experimentalmente para os ésteres individuais. A Tabela 23 apresenta os valores de poder calorífico determinados experimentalmente para os biodieseis produzidos. A Tabela 24 apresenta os valores de poder calorífico calculados empiricamente para os biodieseis produzidos.

Os valores de PCS e PCI dos ésteres individuais foram então lançados na equação 11, juntamente com os respectivos teores, no biodiesel de cada matéria-prima, obtendo-se o valor de PCS e PCI de cada biodiesel (Tabela 24). A Tabela 25 e o gráfico da Figura 21 correlacionam os valores de PCS calculado (estimado) com os valores de PCS experimentais, assim como os valores de PCI estimados e experimentais, onde se observa uma boa correlação em ambos os casos, com coeficientes de correlação excelentes ($r = 0,9985$ para o PCS e $r = 0,9926$ para o PCI). Os coeficientes das equações transformam os valores brutos de PCS e PCI (calculados fazendo inicialmente $a = 1$ e $b = 0$) em valores de regressão sobre a reta obtida correlacionando-se os valores experimentais com os valores brutos. Os valores encontrados foram:

Para o PCS: $a = 1,00$ e $b = - 0,16$

Para o PCI: $a = 0,98$ e $b = + 0,78$

Tabela 22 – Poder calorífico dos ésteres individuais determinados experimentalmente.

Éster	Poder Calorífico (MJ/kg)	
	PCS	PCI
Mirístico (14:0)	38,48	38,25
Palmítico (16:0)	39,57	39,41
Palmitoleico (16:1)	39,05	38,70
Esteárico (18:0)	39,78	39,61
Oleico (18:1)	39,47	39,22
Linoleico (18:2)	38,85	38,56
Linolênico (18:3)	38,68	38,50
Ricinoleico (18:1-OH)	38,01	37,85

Tabela 23 – Poder calorífico dos biodieseis produzidos determinados experimentalmente.

Biodiesel	Poder Calorífico (MJ/kg)	
	PCS	PCI
Óleo de algodão	39,62	39,44
Óleo de soja	39,59	39,37
Óleo de mamona	38,61	38,45
Óleo de pinhão manso	39,70	39,40
Gordura de frango	39,80	39,58
Sebo de boi	39,95	39,68

Tabela 24 – Poder calorífico dos biodieseis produzidos calculados empiricamente.

Biodiesel	Poder Calorífico (MJ/kg)	
	PCS	PCI
Óleo de algodão	39,65	39,41
Óleo de soja	39,57	39,31
Óleo de mamona	38,60	38,46
Óleo de pinhão manso	39,73	39,47
Gordura de frango	39,77	39,53
Sebo de boi	39,95	39,73

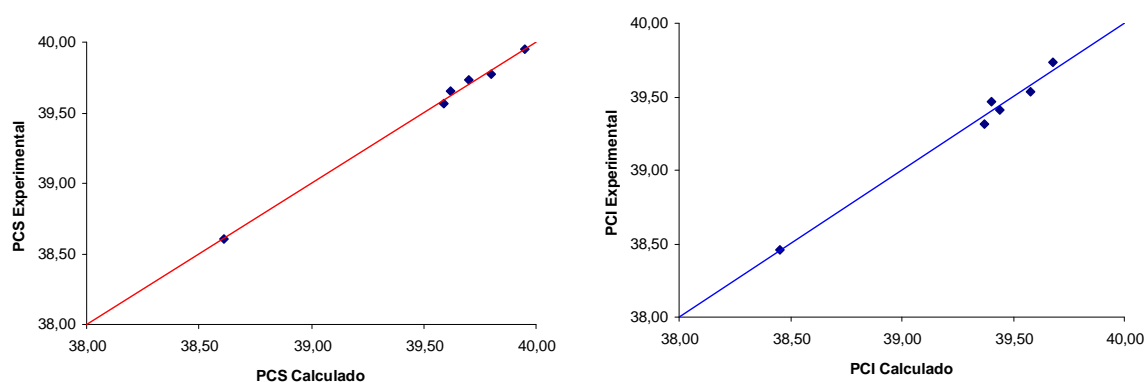


Figura 21 – Correlação entre poder calorífico estimado e experimental. a) PCS ($r = 0,998$); b) PCI (0,992). A linha contínua é a bissetriz dos eixos coordenados (45°).

Tabela 25 – Poder calorífico (PCS e PCI) experimental (exp) e estimado (est) dos biodieseis produzidos.

Biodiesel	Óleo de algodão	Óleo de soja	Óleo de mamona	Óleo de pinhão manso	Gordura de frango	Sebo de boi
PCS exp.	39,62	39,59	38,61	39,70	39,80	39,95
PCS est.	39,65	39,57	38,60	39,73	39,77	39,95
Desvio (%)	0,09	- 0,06	- 0,01	0,08	- 0,06	0,00
PCI exp.	39,41	39,31	38,46	39,47	39,58	39,73
PCI est.	39,03	38,96	38,11	38,99	39,16	39,25
Desvio (%)	- 0,08	- 0,15	0,03	0,18	- 0,13	0,13

Número de Cetano

Foram empregados neste trabalho os valores do Número de Cetano (NC) dos ésteres metílicos (exceto do ricinoleato de metila) encontrados no livro de KNOTHE *et al.* (2006). O

número de cetano do ricinoleato de metila foi calculado a partir do NC reportado por CVENGROA, *et al.* (2006). Os valores encontram-se na Tabela 26.

Tabela 26 – Valores de número de cetano (NC) para diversos ésteres de ácidos graxos.

Éster	Número de Cetano ⁽¹⁾
Mirístico (14:0)	66,2
Palmítico (16:0)	74,5
Palmitoleico (16:1)	51,0
Esteárico (18:0)	86,9
Oleico (18:1)	55,0
Linoleico (18:2)	42,2
Linolênico (18:3)	26,7
Ricinoleico (18:1-OH)	43,4 ⁽²⁾

(1) Exceto quando indicado, os valores foram obtidos de KNOTHE *et al* (2006)

(2) CVENGROA, J. *et al.* (2006)

Para o cálculo do número de cetano das amostras de biodiesel analisadas foi empregada a Equação 12, a partir da composição centesimal apresentada na Tabela 21 e os valores do NC de cada éster registrado na Tabela 26. A Tabela 27 mostra os valores calculados (estimativa) e alguns resultados encontrados na Literatura (KNOTHE, 2006; GERPEN, 2004).

$$NC = \frac{\sum(NC_i \times C_i)}{100} \quad (\text{Equação 12})$$

Tabela 27 – Valores de Número de Cetano de amostras de biodiesel estimados com auxílio da Equação 12 e da composição centesimal dos ésteres metílicos do biodiesel.

Biodiesel	NC experimental ^(a)	NC estimado
Óleo de algodão	41,8	54,7
Óleo de soja	37,9 e 57,8 ^(b)	49,9
Óleo de mamona	-	44,9
Óleo de pinhão manso	-	55,0
Gordura de frango	-	57,1
Sebo de boi	-	73,3

(a) KNOTHE (2006)

(b) GERPEN (2004)

Para se ter uma idéia da falta de exatidão na determinação experimental do NC, GERPEN (2004), em um levantamento na Literatura, encontrou nove referências, com valores de NC para

o biodiesel de soja entre 45,0 e 60,0 ($52,5 \pm 7,5$), que corrobora o valor 49,9 encontrado neste trabalho.

Recentemente, TONG *et al* (2010) realizaram uma breve revisão da literatura. Uma de suas conclusões foi a insuficiência de dados experimentais. Após discutir modelos propostos por outros autores, apresentaram seu próprio modelo (Equação 13), aplicando-o a 59 oleaginosas.

$$NC = 1,068 \sum (CN_i w_i) - 6,747 \quad (\text{Equação 13})$$

Os resultados mostram uma correlação não linear com dados obtidos da literatura ($r = 0,952$). Aplicando a Equação 12 àquelas mesmas amostras de modo a correlacionar os valores de NC obtidos com os valores de NC calculados com auxílio da Equação 13, foi encontrado um excelente coeficiente de correlação (Figura 22; $r = 0,981$).

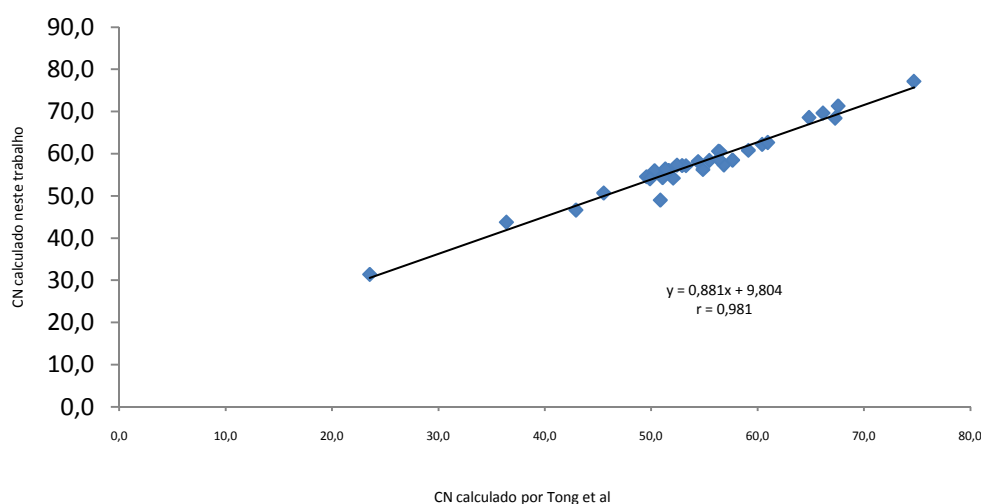


Figura 17 – Correlação entre o número de cetano calculado a partir da equação 12 e da equação 13.

Os resultados indicam fortemente que uma simples correlação linear é tão eficiente quanto modelos mais complexos, como a equação de Tong. Além disso, os dados de diferentes fontes da literatura mostram-se bastante irregulares, o que sugere que a determinação experimental do número de cetano é algo impreciso. Logo, não há necessidade aparente de um cálculo extremamente preciso na estimativa do número de cetano.

4.3.2. Relação entre viscosidade e perfil de ésteres metílicos do biodiesel

A transesterificação foi a solução tecnológica encontrada para reduzir a viscosidade dos óleos vegetais para níveis aceitáveis para o correto desempenho dos motores do ciclo Diesel. A Tabela 28

apresenta os valores de viscosidade cinemática de algumas fontes de triacilgliceróis (KNOTHE, 2006). O processo mais difundido e mais estudado até o presente emprega a catálise homogênea, utilizando hidróxido de sódio ou hidróxido de potássio como catalisador⁹ (KNOTHE, 2006). Através desse processo, glicerol é obtido como coproduto, constituindo-se evidentemente em um contaminante natural do biodiesel. Como a reação é reversível, os constituintes originais da matéria-prima, uma mistura de *triacilgliceróis*, também são contaminantes naturais do biodiesel, além do álcool, que inclusive é adicionado em grande excesso, com o objetivo de deslocar o equilíbrio da reação, aumentando assim o seu rendimento. Finalmente, considerando que o mecanismo presentemente aceito envolve três etapas, com a eliminação sucessiva dos três grupos acila do triacilglicerol, também ocorrem como impurezas naturais do biodiesel os intermediários de síntese diacilgliceróis e monoacilgliceróis. Acontece que essas substâncias contribuem, em intensidades variáveis, para alterar as propriedades do biodiesel assim produzido. Entre essas propriedades encontra-se a viscosidade.

Tabela 28 – Viscosidade cinemática de algumas fontes naturais de triacilgliceróis

Material	Viscosidade cinemática (mm ² /s a 37,8°C)
Óleo de mamona	297
Óleo de algodão	33,5
Óleo de soja	32,6
Óleo de girassol	37,1
Sebo de boi	51,15

Fonte: KNOTHE (2006).

Qualidade pode ser definida como a garantia de "adequação ao uso". No caso de um combustível, espera-se que ele ofereça um bom desempenho para o motor (máxima potência, baixo consumo) e mínimo efeito danoso ao meio ambiente. Quanto maior o número de exigências, maior o número de diferentes ensaios necessários para permitir a referida garantia de qualidade. Por exemplo, se a presença de um determinado contaminante (variável independente, ou *causa*) pode resultar em perda de desempenho (variável dependente, ou *efeito*), é importante que a especificação inclua a mensuração de tal contaminante. Evidentemente, se for mais prático quantificar diretamente a tal perda, pode não ser necessário fazer a quantificação do contaminante. Em alguns casos é possível, com um bom grau de confiabilidade, fazer a correlação entre ambas as variáveis. Nesse caso, tanto pode ser feita a quantificação do

⁹ De fato, o verdadeiro catalisador é o íon metóxido produzido pela reação do íon hidróxido com o álcool.

contaminante, quanto a quantificação da variável e a escolha certamente deverá recair sobre o ensaio mais prático, de menor custo, mais rápido, etc. Mais ainda, se o número de contaminantes responsáveis pela *variabilidade* da propriedade for maior que a unidade e se a contribuição de um contaminante for negativa e a de outro for positiva, haverá um razão mais forte para se escolher a medição direta da propriedade.

Dentre as propriedades mais importantes para a caracterização de um biodiesel que garanta um bom desempenho para o motor Diesel, encontra-se a viscosidade. Se a viscosidade ficar acima do limite da especificação, pela presença de contaminantes ou pela viscosidade inerente à composição do biodiesel (em função da natureza de sua matéria-prima), poderá haver uma apreciável queda no desempenho da bomba injetora, aumentando de forma proporcional o consumo do combustível. Surge daí a necessidade de monitoramento da viscosidade, sem prejuízo para o monitoramento de outras propriedades também importantes para a qualidade do combustível, como, por exemplo: o poder calorífico, o número de cetano, etc. (CARVALHO, 2006).

Entretanto, a viscosidade mais alta do biodiesel, quando comparada com o petrodiesel, nem sempre pode ser considerada como uma característica negativa, pois a viscosidade do petrodiesel é geralmente inferior à desejável para o motor. Com isso a lubrificação fica comprometida e o motor perde rendimento devido ao escoamento do combustível pelas paredes do cilindro. Isso pode ser resolvido misturando, ao petrodiesel, um biodiesel com uma viscosidade maior, até atingir a viscosidade desejada para que o motor funcione com melhor desempenho (CARVALHO, 2008).

Vários trabalhos abordando o tema viscosidade de biodiesel são encontrados na Literatura (CVENGROA *et al.*, 2006; FELIZARDO, 2003; KNOTHE, 2006; KRISNANGKURA *et al.*, 2006; MARCINIUK *et al.*, 2008). No presente trabalho, procurou-se dar um enfoque diferente para este tema.

Para a realização deste trabalho, três matérias-primas foram selecionadas e caracterizadas quanto à sua real composição centesimal em ácidos graxos. Em seguida, tais materiais foram transformados em biodiesel, este também analisado com o objetivo de determinar sua composição centesimal. Finalmente, foi realizada a determinação da viscosidade das diversas amostras de biodiesel produzidas.

O trabalho foi dividido em três fases. Na primeira fase objetivou-se avaliar a influência da natureza da matéria-prima sobre a viscosidade do biodiesel. Na segunda fase o objetivo foi avaliar a influência da natureza da matéria-prima sobre o rendimento da reação. Na terceira fase

foi realizado um estudo objetivando estabelecer uma metodologia que permita prever a pureza de um biodiesel a partir da sua viscosidade, uma vez conhecida a matéria-prima (ou proporção das matérias-primas) que lhe deram origem.

Planejamento

A parte experimental do trabalho foi estruturada para ser realizada em 11 etapas, conforme detalhado na Tabela 29. Todas as amostras foram submetidas à análise cromatográfica para determinação do perfil de ésteres, bem como à determinação de suas viscosidades cinemáticas.

Tabela 29 - Etapas do planejamento experimental.

ETAPA	DESCRIÇÃO
1	Determinação da composição em ácidos graxos de cada matéria-prima.
2	Transesterificação de todas as matérias-primas.
3	Determinação da composição em ésteres de cada biodiesel produzido na ETAPA 2. Comparar com o original.
4	Preparação de misturas com diferentes proporções dos três óleos.
5	Transesterificação de cada uma das misturas da ETAPA 4.
6	Determinação da composição em ésteres de cada biodiesel produzido na ETAPA 5. Comparar com o original.
7	Preparação de misturas com diferentes proporções dos tipos de biodiesel produzidos.
8	Determinação da composição em ésteres de cada mistura preparada na ETAPA 7.
9	Comparação dos resultados (composição centesimal) obtidos na ETAPA 6 com os da ETAPA 8.
10	Determinação experimental da viscosidade cinemática de cada tipo de biodiesel produzido nas ETAPAS 2, 5 e 7.
11	Cálculo empírico da viscosidade cinemática de cada tipo de biodiesel produzido nas ETAPAS 2, 5 e 7, com base na equação de Krisnangkura <i>et al.</i> (2006).

Para a realização deste trabalho foram empregadas amostras de óleo vegetal das seguintes matérias-primas: girassol (*Helianthus annuus*), mamona (*Ricinus communis*) e soja (*Glycine max*). Considerando que o óleo de soja e o óleo de girassol possuem valores de viscosidade muito próximos, o foco do estudo da influência da natureza da matéria-prima sobre a viscosidade do biodiesel produzido foi o óleo de mamona, por apresentar uma viscosidade bem distinta (Tabela 28).

Os produtos das Etapas 2, 5 e 7 (em negrito na Tabela 29) foram codificados de acordo com a Tabela 30.

Tabela 30 – Codificação dos diversos produtos obtidos.

ETAPA	ORIGEM DO BIODIESEL	CÓDIGO
2	Óleo de soja	21
	Óleo de girassol	22
	Óleo de mamona	23
5	Óleo de soja + óleo de girassol (1:1)	31
	Óleo de soja + óleo de mamona (1:1)	32
	Óleo de girassol + óleo de mamona (1:1)	33
	Óleo de soja + óleo de girassol + óleo de mamona (1:1:1)	34
7	Biodiesel de soja + biodiesel de girassol (1:1)	41
	Biodiesel de soja + biodiesel de mamona (1:1)	42
	Biodiesel de girassol + biodiesel de mamona (1:1)	43
	Biodiesel de soja + biodiesel de girassol + biodiesel de mamona (1:1:1)	44

A viscosidade cinemática de cada éster individual foi obtida da literatura (KNOTHE *et al.*, 2006), a partir de cujos valores foi estimada a viscosidade cinemática das amostras de biodiesel, com auxílio de uma equação empírica (KRISNANGKURA *et al.*, 2006). Paralelamente, a viscosidade cinemática de cada amostra de biodiesel foi determinada experimentalmente. Os ensaios foram realizados no Laboratório de Combustíveis do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco (LAC/DEQ/UFPE). Foi empregado um reômetro e um densímetro Norma ASTM. Os resultados estão na Tabela A12.

As matérias-primas foram submetidas a uma transesterificação com álcool metílico empregando o hidróxido de sódio como catalisador, de acordo com a metodologia descrita na Seção 3.2.11. Também foi realizada a transesterificação descrita na Seção 3.2.10, com o objetivo de confirmar o teor de ésteres. As análises cromatográficas foram realizadas de acordo com o procedimento descrito na Seção 3.2.8. A Tabela 31 apresenta a composição centesimal dos ésteres metílicos produzidos. Considerando-se essencialmente quantitativo o método de HARTMAN e LAGO (1973), admite-se que os valores da Tabela 31 representam a composição centesimal real dos ácidos graxos existentes nas matérias-primas originais. A Figura 23 reproduz os cromatogramas correspondentes.

Tabela 31 – Composição centesimal em ésteres metílicos dos ácidos graxos das matérias-primas, determinada pelo método de Hartman & Lago (1973).

Éster	Composição centesimal (% m/m)		
	Soja (21)	Girassol (22)	Mamona (23)
Palmítico (16:0)	13,0 ± 0,7	7,3 ± 0,4	2,3 ± 0,1
Estearico (18:0)	2,5 ± 0,1	3,3 ± 0,2	0,8 ± 0,1
Oleico (18:1)	21,9 ± 1,1	26,1 ± 1,3	4,5 ± 0,2
Linoleico (18:2)	56,2 ± 2,8	63,0 ± 3,2	6,0 ± 0,3
Linolênico (18:3)	6,4 ± 0,3	0,3 ± 0,1	0,7 ± 0,1
Ricinoleico (18:1-OH)	(*)	(*)	85,7 ± 4,3
TOTAL	100,0 ± 5,0	100,0 ± 5,2	100,0 ± 5,1

(*) não detectado (Teor < 0,2%).

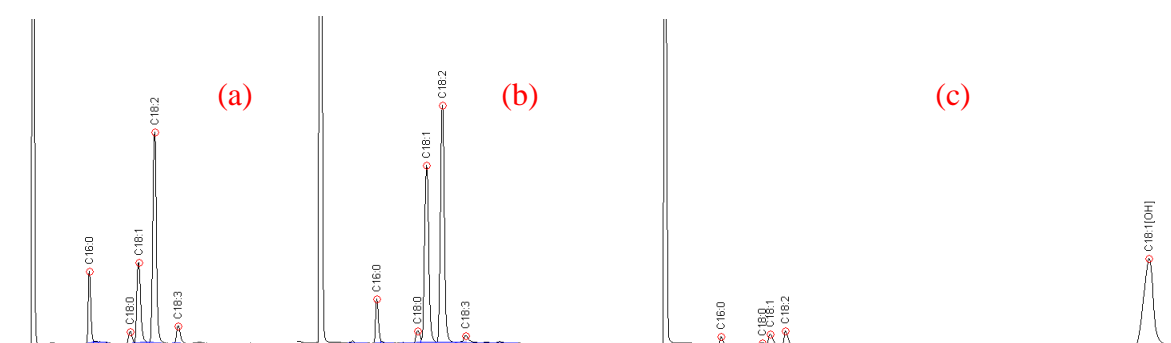


Figura 23 - Cromatogramas dos ésteres metílicos produzidos por transesterificação das matérias-primas: óleo de soja (a), óleo de girassol (b) e óleo de mamona (c).

O biodiesel produzido

A Tabela 32 apresenta a composição centesimal prevista para as misturas 31, 32, 33 e 34 (Tabela 30), com base na composição real das matérias-primas (Tabela 31). A Tabela 33 apresenta a composição centesimal dos biodieseis produzidos.

Tabela 32 – Composição centesimal (estimativa) em ésteres metílicos do biodiesel produzido.

Éster	Estimativa da composição na mistura (*)			
	31	32	33	34
Palmítico (16:0)	10,2	7,7	4,8	7,5
Esteárico (18:0)	2,9	1,7	2,1	2,2
Oleico (18:1)	24,0	13,2	15,3	17,5
Linoleico (18:2)	59,6	31,1	34,5	41,7
Linolênico (18:3)	3,4	3,6	0,5	2,5
Ricinoleico (18:1-OH)	0,0	42,9	42,9	28,6
TOTAL	100,0	100,0	100,0	100,0

(*) Com base nos dados da Tabela 31.

Tabela 33 – Composição centesimal (experimental) em ésteres metílicos do biodiesel produzido.

Éster	Composição Centesimal (g/100 g)											
	Biodiesel de óleo puro			Biodiesel de misturas de óleos				Misturas de biodieseis				
	21	22	23	31	32	33	34	41	42	43	44	
C16:0	13,2 ± 0,7	7,1 ± 0,4	1,6 ± 0,1	11,5 ± 0,7	7,6 ± 0,4	4,5 ± 0,3	8,8 ± 0,5	10,1 ± 0,6	7,2 ± 0,4	4,4 ± 0,3	7,2 ± 0,4	
C18:0	2,6 ± 0,1	3,4 ± 0,2	0,8 ± 0,1	3,1 ± 0,2	1,9 ± 0,1	2,2 ± 0,1	1,9 ± 0,1	2,9 ± 0,2	1,7 ± 0,1	2,1 ± 0,1	2,2 ± 0,1	
C18:1	21,7 ± 1,1	26,4 ± 1,3	4,4 ± 0,2	25,7 ± 1,5	17,4 ± 1,0	16,6 ± 1,0	19,1 ± 1,1	24,0 ± 1,4	13,2 ± 0,8	15,3 ± 0,9	17,5 ± 1,0	
C18:2	56,4 ± 2,8	63,1 ± 3,2	6,2 ± 0,3	55,7 ± 3,3	31,9 ± 1,9	40,8 ± 2,4	46,0 ± 2,8	59,8 ± 3,6	31,2 ± 1,9	34,7 ± 2,1	42,0 ± 2,5	
C18:3	6,1 ± 0,3	(*)	0,7 ± 0,1	4,0 ± 0,2	3,3 ± 0,2	0,3 ± 0,1	3,5 ± 0,2	3,2 ± 0,2	3,5 ± 0,2	0,3 ± 0,1	2,3 ± 0,1	
C18:1(OH)	(*)	(*)	86,3 ± 4,3	(*)	37,9 ± 2,3	35,6 ± 2,2	20,7 ± 1,2	(*)	43,2 ± 2,6	43,2 ± 2,6	28,8 ± 1,7	

(*) não detectado (Teor < 0,2%).

Viscosidade Cinemática

A partir da viscosidade cinemática de cada éster individual (Tabela 34) foram calculadas as viscosidades cinemáticas das amostras de biodiesel produzidas (Tabela 35), com auxílio de uma equação empírica (Figura 24) (KRISNANGKURA *et al.*, 2006). As viscosidades cinemáticas das amostras de biodiesel foram também determinadas experimentalmente (Tabela 36).

$$\ln \nu = \sum_{i=1}^{i=n} y_i \ln \nu_i \quad (\text{Equação 14})$$

Figura 24 – Equação de Krisnangkura para o cálculo da viscosidade cinemática de ésteres metílicos. (Ln ν : logaritmo neperiano da viscosidade cinemática do biodiesel; y_i = teor de cada éster da amostra; $\ln \nu_i$: logaritmo neperiano da viscosidade cinemática de cada éster; n = número de ésteres da amostra).

Tabela 34 – Valores de viscosidade cinemática dos ésteres de ácidos graxos.

Éster	Viscosidade cinemática (mm²/s a 40°C)⁽¹⁾
C16:0	4,32 ⁽¹⁾
C18:0	4,74 ⁽¹⁾
C18:1	4,45
C18:2	3,64
C18:3	3,27
C18:1(OH)	15,29

(1) Fonte: KNOTHE (2006).

Tabela 35 – Viscosidade cinemática do biodiesel produzido, calculada com auxílio da equação de krisnangkura (Equação 14).

Amostra	Viscosidade Cinemática (mm²/s a 40°C)	
	Prevista ⁽¹⁾	Calculada ⁽²⁾
21	3,89	3,89
22	3,92	3,92
23	12,63	12,72
31	3,90	3,92
32	6,99	6,59
33	7,03	6,36
34	5,77	5,17
41	3,90	3,90
42	6,99	7,04
43	7,03	7,07
44	5,77	5,79

(1) Calculada com base na composição centesimal prevista (Tabelas 31 e 32).

(2) Calculada com base na composição centesimal experimental (Tabela 33).

Tabela 36 – Viscosidade cinemática do biodiesel produzido, medida experimentalmente. Ensaio realizado no LAC/DEQ/UFPE.

Amostra	Viscosidade Cinemática (mm²/s a 40°C)
21	3,91 ± 0,02
22	3,96 ± 0,02
23	12,70 ± 0,06
31	4,01 ± 0,02
32	6,61 ± 0,03
33	6,40 ± 0,03
34	5,20 ± 0,03
41	3,91 ± 0,02
42	7,06 ± 0,04
43	7,11 ± 0,04
44	5,82 ± 0,03

Composição centesimal dos ésteres

Por comparação entre a composição centesimal real de ésteres metílicos das três amostras de óleo (Tabela 31) e de seus respectivos biodieseis (21, 22 e 23; Tabela 33), conclui-se que as composições, dentro do erro experimental, são idênticas (Figuras 25, 26 e 27). O mesmo ocorre com as misturas de biodiesel (Figuras 28, 29, 30 e 31). Daí se pode deduzir que o tempo de 60 minutos é suficiente para todos os triacilgliceróis reagirem até atingir o equilíbrio e que suas constantes de equilíbrio são muito próximas. Em outras palavras: mesmo que haja diferença de reatividade, o excesso de álcool metílico e o tempo de reação não permitem observar essa diferença de reatividade. O biodiesel da mistura de óleo de soja e óleo de girassol na proporção de 1:1 (Amostra 31) também apresenta um perfil de ésteres idêntico, dentro do erro experimental, ao previsto a partir da composição real de cada matéria-prima (Figura 32). Entretanto, as misturas que contêm óleo de mamona produzem o ricinoleato de metila em uma proporção inferior à esperada. Na mistura que tem apenas 1/3 de óleo de mamona a queda é mais acentuada (Figura 33) do que nas misturas que têm 50% de óleo de mamona (Figuras 34 e 35).

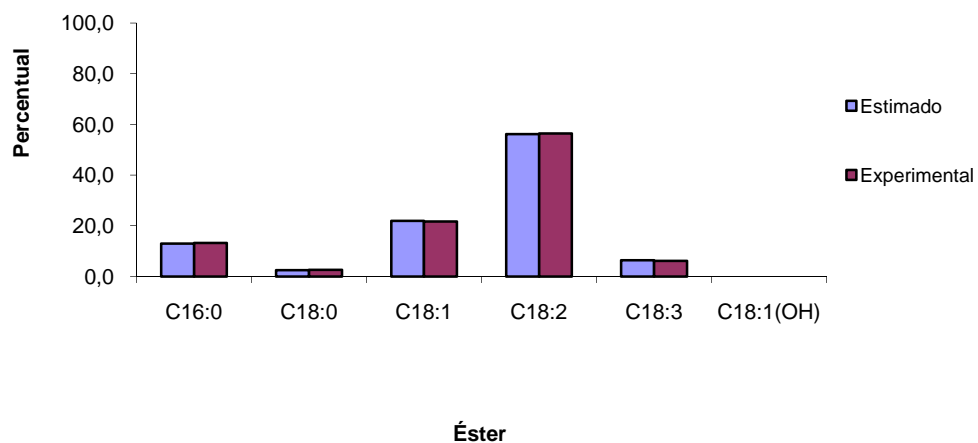


Figura 25 – Comparação entre o perfil de ésteres metílicos do biodiesel de óleo de soja experimental (Tabela 33) e estimado (Tabela 31).

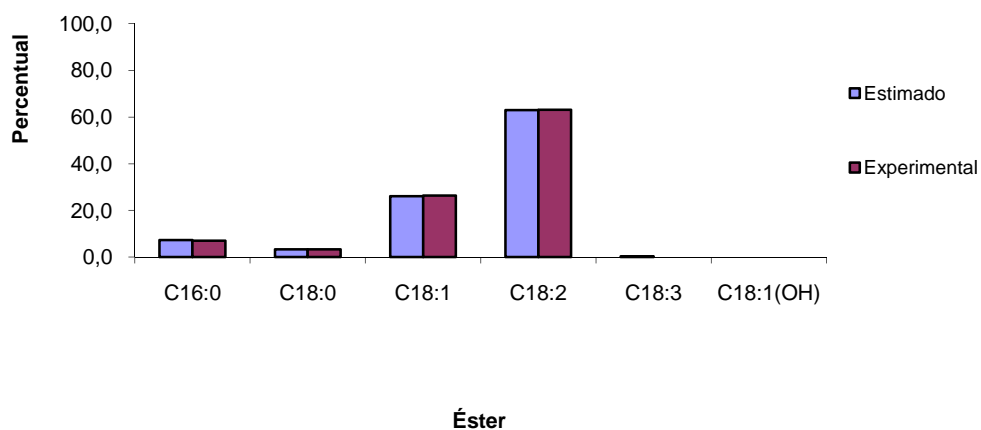


Figura 26 – Comparação entre o perfil de ésteres metílicos do biodiesel de óleo de girassol experimental (Tabela 33) e estimado (Tabela 31).

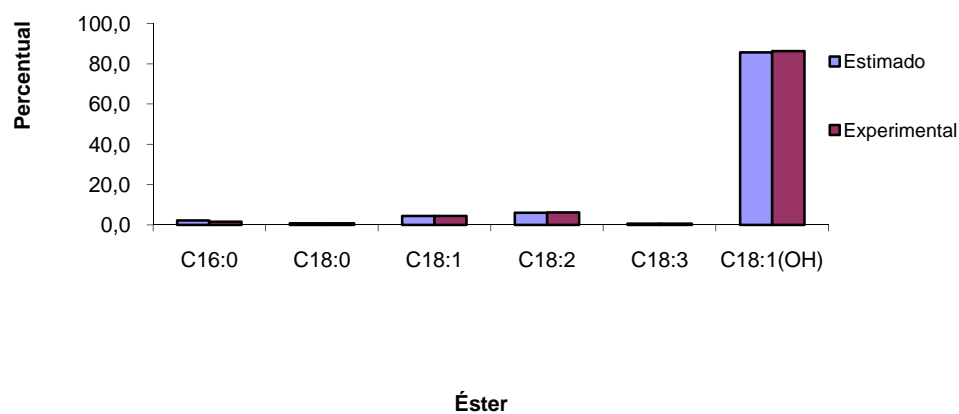


Figura 27 – Comparação entre o perfil de ésteres metílicos do biodiesel de óleo de mamona experimental (Tabela 33) e estimado (Tabela 31).

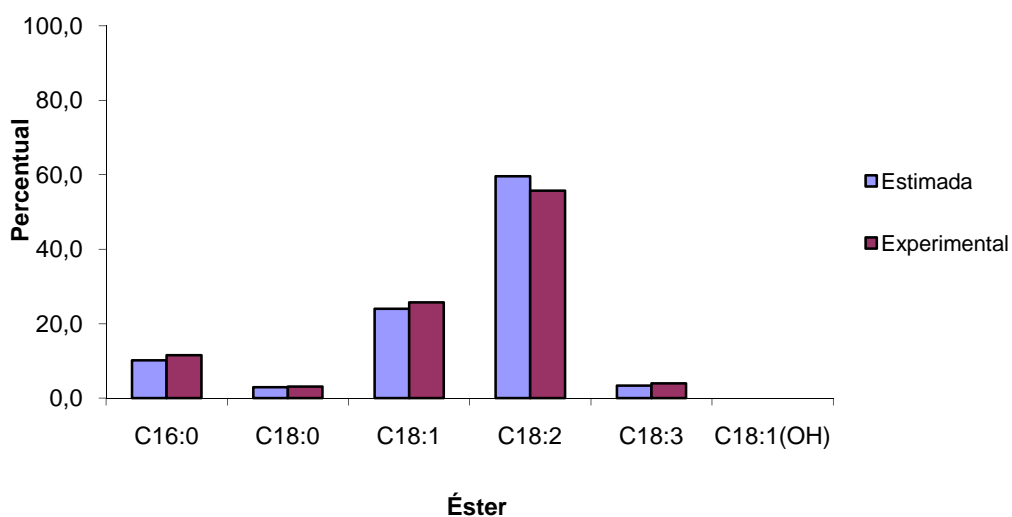


Figura 28 – Comparação entre o perfil de ésteres metílicos do biodiesel da mistura de óleo de soja e óleo de girassol experimental (Tabela 33) e estimado (Tabela 32).

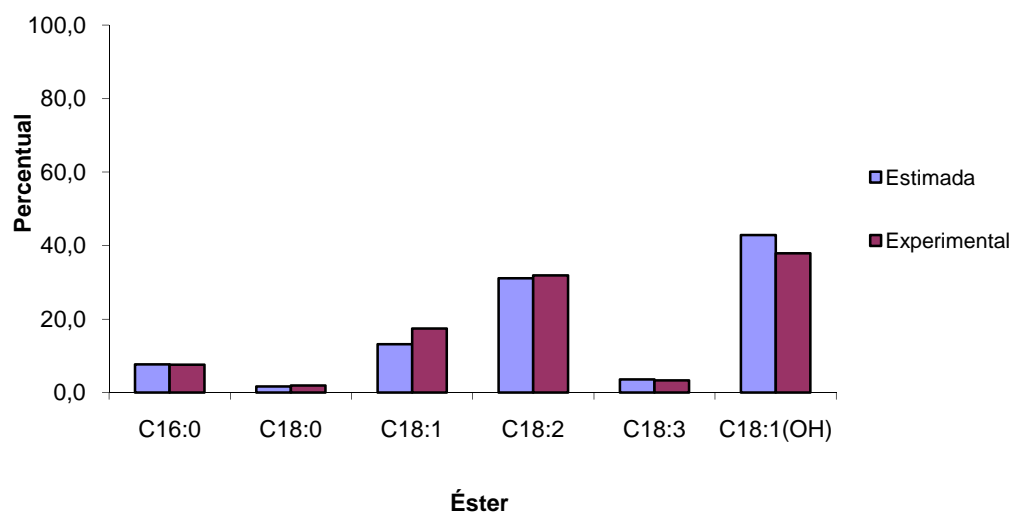


Figura 29 – Comparação entre o perfil de ésteres metílicos do biodiesel da mistura de óleo de soja e óleo de mamona experimental (Tabela 33) e estimado (Tabela 32).

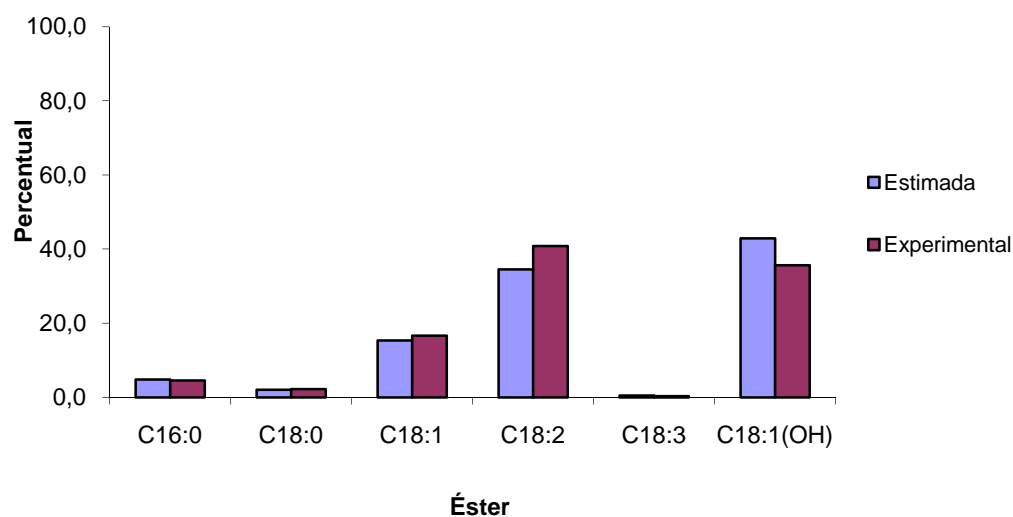


Figura 30 – Comparação entre o perfil de ésteres metílicos do biodiesel da mistura de óleo de girassol e óleo de mamona experimental (Tabela 33) e estimado (Tabela 32).

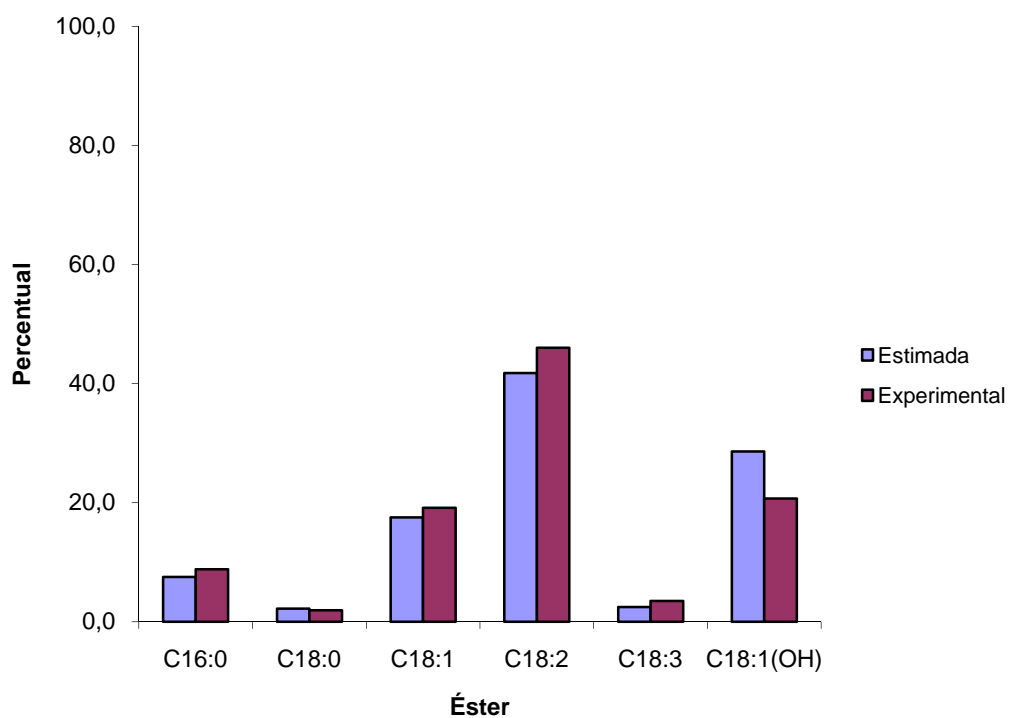


Figura 31 – Comparação entre o perfil de ésteres metílicos do biodiesel da mistura de óleo de soja, óleo de girassol e óleo de mamona experimental (Tabela 33) e estimado (Tabela 32).

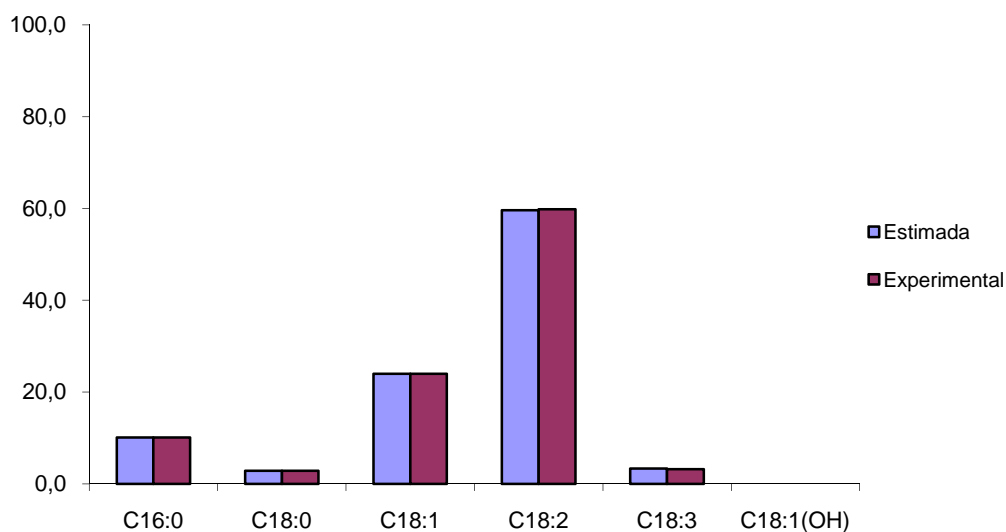


Figura 32 – Comparação entre o perfil de ésteres metílicos da mistura de biodiesel de óleo de soja e biodiesel de óleo de girassol experimental (Tabela 33) e estimado (Tabela 32).

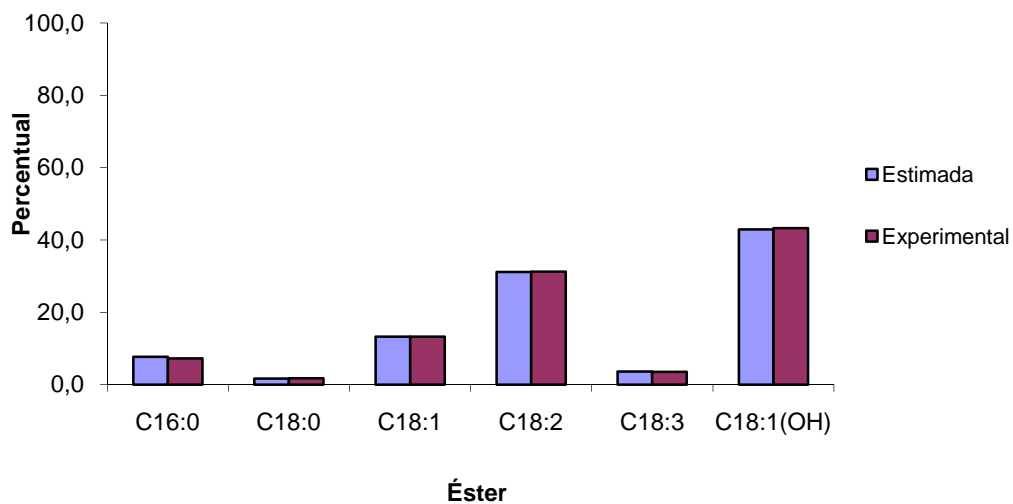


Figura 33 – Comparação entre o perfil de ésteres metílicos da mistura de biodiesel de óleo de soja e biodiesel de óleo de mamona experimental (Tabela 33) e estimado (Tabela 32).

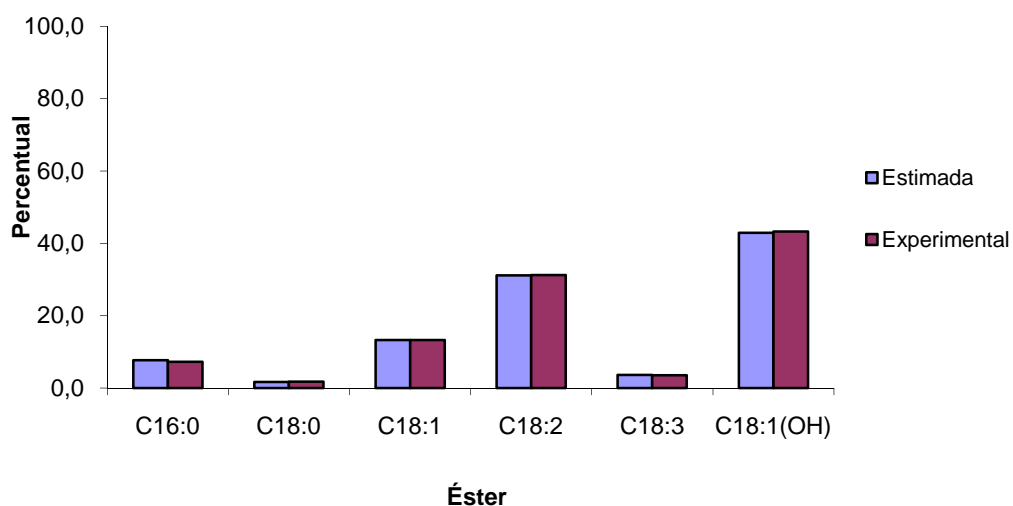


Figura 34 – Comparação entre o perfil de ésteres metílicos da mistura de biodiesel de óleo de girassol e biodiesel de óleo de mamona experimental (Tabela 33) e estimado (Tabela 32).

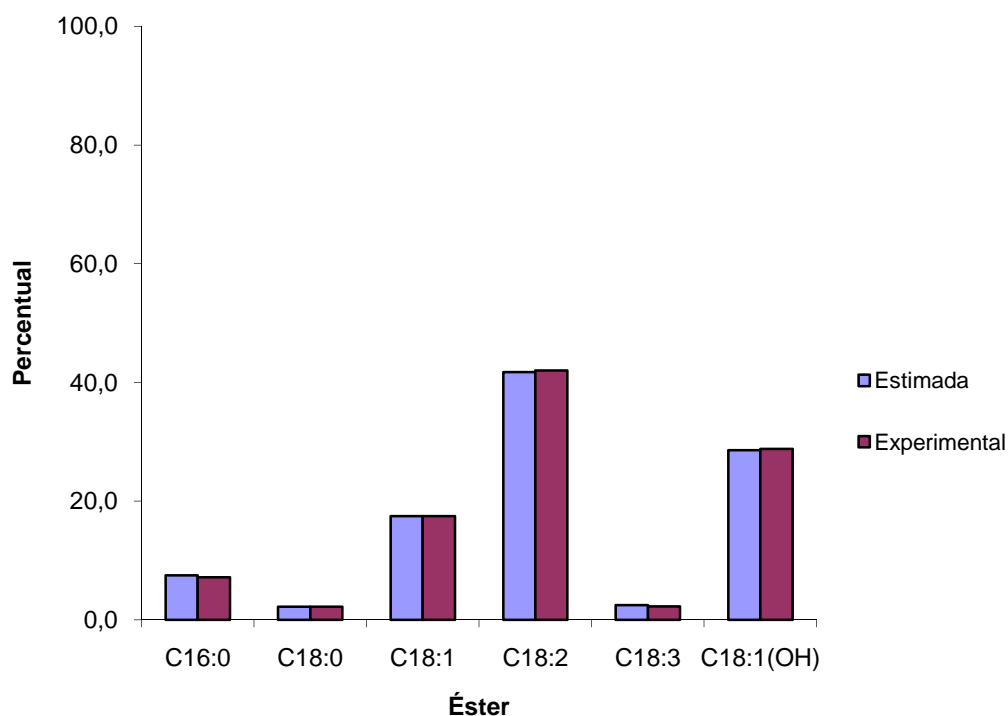


Figura 35 – Comparação entre o perfil de ésteres metílicos da mistura de biodiesel de óleo de soja, biodiesel de óleo de girassol e biodiesel de óleo de mamona experimental (Tabela 33) e estimado (Tabela 32).

Viscosidade

Os valores de viscosidade dos diversos produtos (biodiesel de matérias-primas puras e mistas) estimados (com base na composição centesimal estimada; Tabela 35), calculados (com base na composição centesimal experimental; Tabela 35) e determinados experimentalmente (Tabela 36) foram correlacionados. As Figuras 36, 37 e 38 representam, respectivamente, as seguintes correlações: Estimada X Calculada, Estimada X Experimental e Calculada X Experimental. É possível verificar que em todos os casos existe uma boa correlação ($r > 0,99$). É importante enfatizar dois aspectos:

- a) O coeficiente de correlação 0,99995 entre a viscosidade calculada e a viscosidade experimental é excepcional (Figura 38). Essa conclusão permite garantir que o cálculo da viscosidade a partir da análise cromatográfica (Perfil de Ésteres) é bastante confiável.
- b) Mesmo com a diminuição no teor do ricinoleato de metila sugerido nas Figuras 29, 30 e 31, o coeficiente de correlação 0,9940 entre a viscosidade estimada e

as demais é muito bom, ainda permitindo uma boa previsão da viscosidade do biodiesel.

Em relação à primeira conclusão acima (item *a*), é possível, adicionalmente, afirmar que se uma amostra de biodiesel apresentar uma viscosidade diferente da estimada, certamente sua pureza será questionada. Mais adiante este aspecto será novamente discutido com mais detalhes.

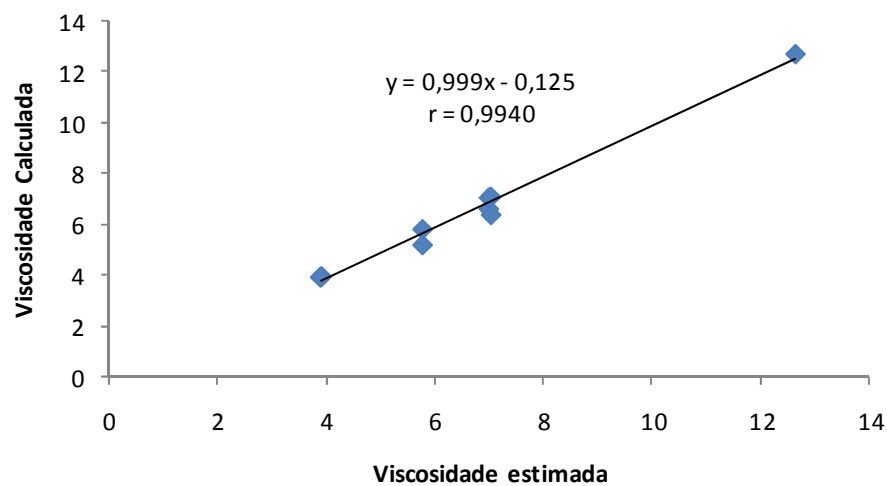


Figura 36 – Gráfico de correlação entre a viscosidade estimada e a viscosidade calculada (dados da Tabela 35).

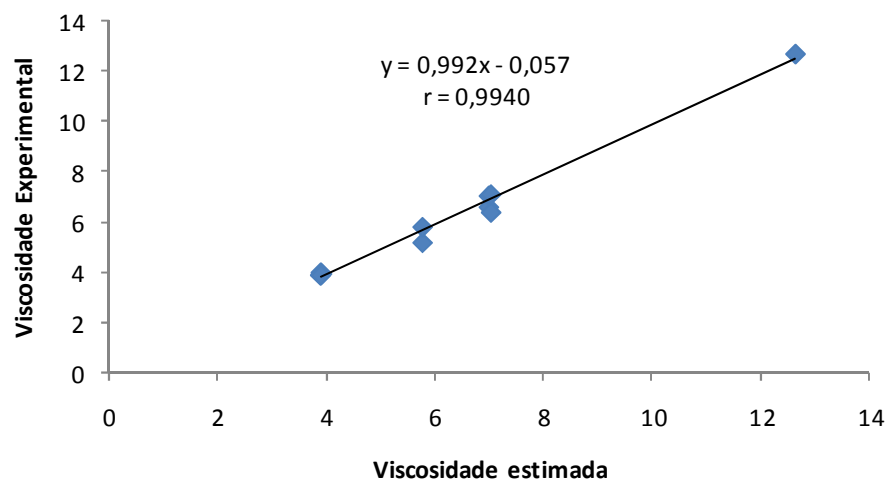


Figura 37 – Gráfico de correlação entre a viscosidade estimada (Tabela 35) e a viscosidade experimental (Tabela 36).

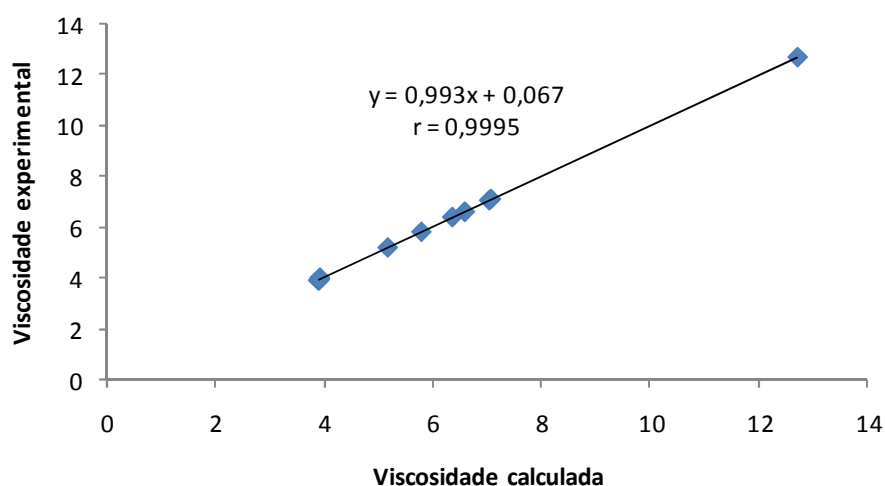


Figura 38 – Gráfico de correlação entre a viscosidade calculada (Tabela 35) e a viscosidade experimental (Tabela 36).

A problemática do ricinoleato de metila

Os dados obtidos neste trabalho confirmam que os teores de ricinoleato de metila encontrados experimentalmente em biodieseis produzidos a partir de óleo de mamona misturado com outro tipo de óleo (soja ou girassol) é menor que o esperado. Poder-se-ia imaginar que a hidroxila no carbono 12 que diferencia esse éster dos demais seria o responsável por uma eventual perda por solubilização na água de lavagem. Entretanto, a Figura 27 (transesterificação do óleo de mamona puro) contradiz essa hipótese, mostrando um teor até ligeiramente maior (0,7%) que o estimado, diferença considerada desprezível por se encontrar dentro do erro experimental. Talvez a explicação mais plausível seja um efeito da concentração dos demais ésteres, no equilíbrio, sobre a reatividade da tri-ricinoleína. Este aspecto carece de um estudo mais aprofundado. O fato é que ocorreu uma diminuição apreciável, principalmente na transesterificação da mistura ternária (soja:girassol:mamona; 1:1:1), que gerou o biodiesel **34**. A Tabela 37 resume os valores esperados e encontrados para os biodieseis preparados a partir do óleo de mamona puro (23, 32, 33 e 34; Tabelas 31 e 32) e de misturas de óleos (23, 32, 33 e 34; Tabela 33). A Figura 39 mostra o comportamento observado. A Figura 40 mostra a tendência dessa queda de produção do ricinoleato de metila.

Tabela 37 – Comparação entre o teor de ricinoleato de metila esperado e o teor encontrado experimentalmente, em função da proporção de óleo de mamona na composição da matéria-prima.

Biodiesel	% Mamona	Esperado	Encontrado	Variação (%)
23	100	85,7	86,3	+ 0,7
32	50	42,9	37,9	-13,2
33	50	42,9	35,6	-20,5
34	33	28,6	20,7	-36,2

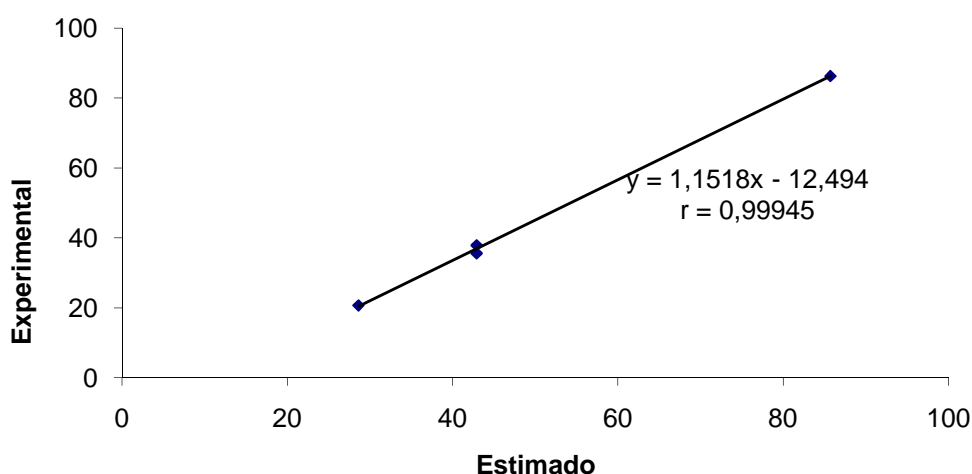


Figura 39 – Gráfico de correlação entre o teor de ricinoleato de metila esperado e o teor encontrado experimentalmente, em função da proporção de óleo de mamona na composição da matéria-prima.

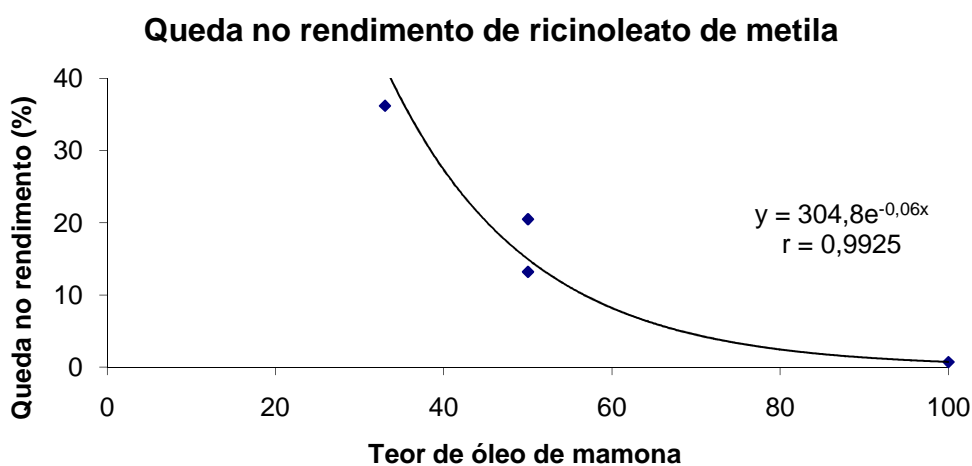


Figura 40 – Gráfico mostrando a diminuição do teor de ricinoleato de metila produzido em função da proporção de óleo de mamona na composição da matéria-prima.

Pureza do biodiesel

Foi estabelecido anteriormente que existe uma boa correlação entre a viscosidade prevista e a viscosidade experimental ($r > 0,9999$) e que como consequência, é possível calcular a viscosidade a partir da análise cromatográfica (Perfil de Ésteres) com bastante confiabilidade. A questão é que o resultado somente será **exato** se a pureza do biodiesel for muito elevada, pois:

- a) A viscosidade do óleo (matéria-prima) é 10-20 vezes maior do que a do correspondente biodiesel (Tabela 28 e Tabela 36);
- b) Os intermediários de reação (diacilgliceróis e monoacilgliceróis) têm uma viscosidade intermediária entre o óleo e o biodiesel. Por exemplo, a viscosidade da 1,3-dioleína a 38,8°C é 48,50 mm²/s (HUFFMAN e TARBELL, 2010). É de se esperar que a viscosidade dos monoacilgliceróis seja mais próxima da viscosidade do glicerol do que a dos diacilgliceróis.
- c) A viscosidade do glicerol é 1180 mm²/s a 20°C, sendo, portanto, cerca de 30 vezes maior do que a do biodiesel;
- d) A viscosidade do álcool metílico é 0,727 mm²/s, a 20°C.

Em vista dessas informações, chega-se à conclusão que embora possível, o cálculo da viscosidade a partir da composição centesimal dos ésteres constituintes do biodiesel pode conduzir a um resultado bem diferente do real, caso a sua pureza seja baixa. Além disso, uma vez conhecida a composição centesimal e a viscosidade do produto, a exatidão da predição de sua pureza ainda depende de quais contaminantes estão presentes. A determinação experimental da viscosidade é um ensaio de menor custo (investimento e operacional) do que a determinação da composição centesimal do produto. Ainda, a determinação da composição centesimal na matéria-prima é realizada apenas quando da aquisição de mais um lote de matéria-prima, com menor frequência, portanto. Assim, é provável que seja mais viável, em termos econômicos, calcular a pureza a partir da viscosidade do que a partir da composição centesimal do produto. Seguindo essa linha de raciocínio, é sugerido, para o cálculo da pureza a partir da viscosidade, um estudo da contribuição de cada contaminante sobre a viscosidade. De qualquer modo, dentro de certos limites, a equação mostrada na Figura 37, arredondada em vista da incerteza da análise (aprox. 0,5%), permite calcular a viscosidade experimental de um biodiesel a partir da sua viscosidade estimada:

$$y = 0,993 x - 0,06 \quad (\text{Equação 15})$$

Assim, no atual estado da arte, se propõe o emprego de um *gráfico de controle*. Esse gráfico teria seus limites de controle calculados, como se faz normalmente, através da determinação experimental da viscosidade durante as primeiras 20 ou 25 bateladas. Como um exemplo, à falta de tal quantidade de dados, será estabelecido que os limites de controle sejam uma ordem de grandeza mais amplos que a incerteza da análise. A linha média de controle (LMC) será a média aritmética das viscosidades dos biodieseis que não contêm ricinoleato de metila (**21**, **22**, **31** e **41**). Nesse caso, $LMC = (3,91 + 3,96 + 4,01 + 3,91)/4 = 3,95$. A incerteza média é 0,02 (Tabela 36). De acordo com o pressuposto de que os limites de controle são uma ordem de grandeza mais amplos que a incerteza da medição, os limites de controle são definidos por:

$$LSC = 3,95 + 0,20 = 4,15$$

$$LIC = 3,95 - 0,20 = 3,75$$

Por outro lado, considerando a atual legislação brasileira (ANP; 2008), os valores de especificação podem ser escritos como:

$$LME = 4,5$$

$$LSE = 6,0$$

$$LIE = 3,0$$

É possível então construir o gráfico de controle da média (Figura 41). Registrando no gráfico os valores de viscosidade encontrados para as 11 amostras analisadas (Tabela 36), verifica-se que as amostras que contêm o ricinoleato de metila encontram-se todas fora dos limites de controle e, o que é pior, também estão fora (acima) dos limites da especificação, com exceção das amostras **34** e **44**.

Finalizando, não se pode esquecer que com o emprego do óleo de mamona em uma proporção menor que as aqui empregadas, é possível que o produto fique dentro da especificação. Aplicação da equação apresentada na Figura 42 leva à constatação que a viscosidade máxima permitida pela legislação ($LSE = 6 \text{ mm}^2/\text{s}$) é atingida quando óleo de mamona com 85,7% de ácido ricinoleico é incorporado à matéria-prima na proporção de 40% (m/m).

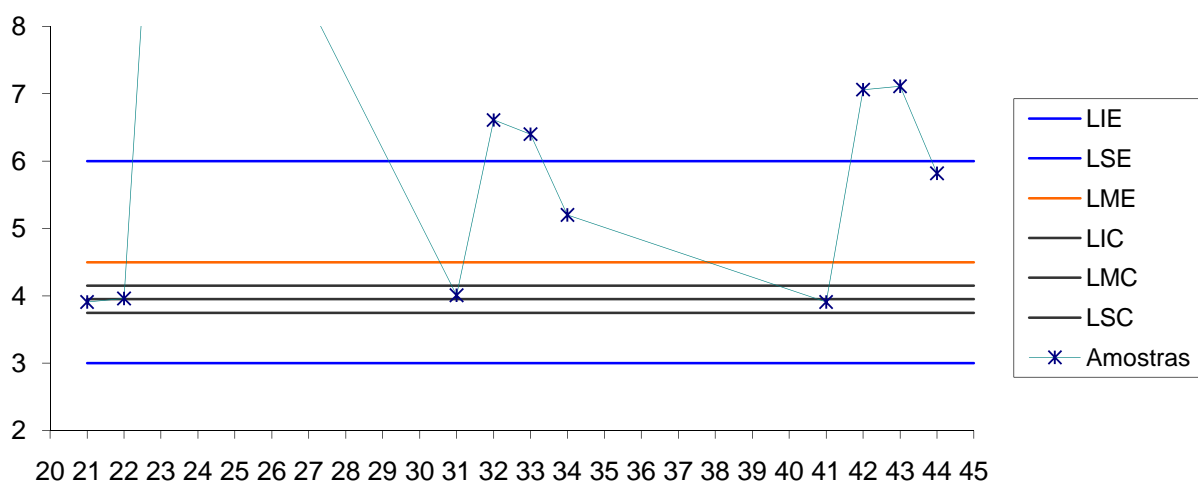


Figura 41 – Gráfico de Controle da média (viscosidade) para o processo de produção de biodiesel, mostrando os limites de controle (em preto), os limites de especificação (em vermelho) e as amostras (Tabela 36; em azul). A amostra 23 não aparece no gráfico para melhorar a visualização, pois sua viscosidade foi muito alta (12,7 mm²/s).

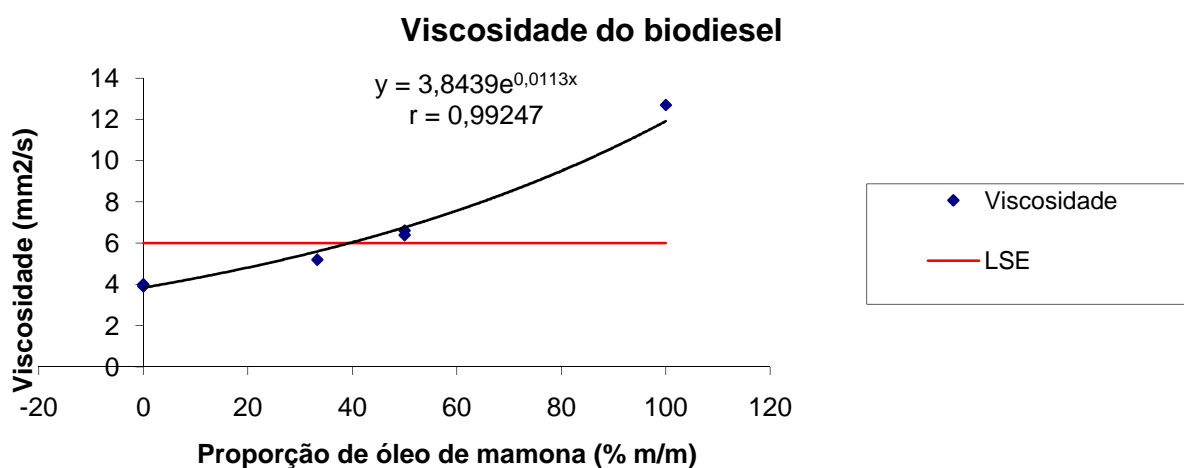


Figura 42 – Gráfico de correlação entre a proporção em que o óleo de mamona entra na mistura como matéria-prima para a produção de biodiesel e a viscosidade final esperada.

5. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

5.1. Conclusões

1. É possível diminuir custos (do controle e do processo) com o emprego de métodos simples mas eficientes. A determinação do teor de sódio por fotometria de chama é um exemplo.
2. As principais variáveis controladoras do processo de produção de biodiesel foram estudadas e as informações obtidas permitem o estabelecimento das condições de contorno do processo, permitindo assim um maior controle do mesmo. Foi particularmente importante avaliar a importância da agitação para o processo, variável esta negligenciada pela maioria dos trabalhos consultados. Por outro lado, a temperatura, tão discutida na Literatura especializada, não é uma variável significativa. A não necessidade de aquecer pode significar um bom ganho em energia para a fábrica de biodiesel.
3. O emprego de óleo de mamona acarreta dois problemas principais: aumento do tempo de decantação e perda de rendimento quando misturado a outra matéria-prima.
4. Em termos quantitativos, os experimentos realizados permitem estabelecer as seguintes condições para a condução do processo:
 - Razão molar óleo/metanol: 1/6
 - Temperatura: 30°C
 - Agitação: Sim (400 rpm)
 - Tempo de reação: 60 minutos
 - Tempo de decantação: 30 minutos
 - Número e tipo de lavagem: Uma, com água pura (após a neutralização com ácido mineral).
5. O aspecto mais importante deste trabalho foi a comprovação da possibilidade de se estimar com alta precisão a pureza (no sentido de qualidade para o uso) do biodiesel a partir da medição de suas propriedades físicas, o poder calorífico, o número de cetano e a viscosidade cinemática. Em relação a essas propriedades físicas, é possível afirmar que:

- A composição centesimal permite estimar com alta precisão a viscosidade do produto final ($r = 0,99995$).
- É possível monitorar o processo através da medida da viscosidade do produto, uma vez conhecida a matéria-prima.
- É possível estimar o poder calorífico a partir da composição centesimal do produto com uma boa precisão ($r = 0,998$).
- Uma diferença além do desvio-padrão ($CV < 0,6\%$) entre o PC estimado e o PC medido experimentalmente é um forte indicador de baixa pureza.
- O valor de número de cetano estimado para o biodiesel de óleo de soja foi coerente com aquele reportado na Literatura. Por extensão, é sugerida a determinação do número de cetano de um biodiesel com pureza dentro da especificação brasileira (mín. 96,5%) a partir de sua composição em ésteres, com uma boa precisão ($r = 0,981$).

6. Os resultados mais interessantes, do ponto de vista técnico, foram:

- a) Misturas contendo óleo de mamona produzem ricinoleato de metila em proporção menor que a prevista e essa redução é proporcional ao teor de óleo de mamona na mistura;
- b) Foi encontrada uma relação matemática para prever a proporção máxima de óleo de mamona para que o biodiesel produzido apresente uma viscosidade cinemática igual à máxima permitida pela legislação brasileira ($6 \text{ mm}^2/\text{s}$);
- c) Foi apresentada uma proposta para avaliação da pureza do biodiesel a partir da sua viscosidade.

5.2. Perspectivas

Evidentemente este trabalho nunca pretendeu abranger todos os aspectos dessa subárea de pesquisa. Muitos estudos ainda se fazem necessários. Dentre eles, destacam-se:

1. Desenvolver correlações entre viscosidade do meio reacional e rendimento do processo;
2. Concluir os estudos sobre a correlação viscosidade/pureza do biodiesel.
3. Realizar uma análise econômica do processo.

4. Acompanhar os intermediários monoacilgliceróis e diacilgliceróis para melhor elucidar a cinética da reação.
5. Estudar melhor o efeito da agitação sobre o rendimento do processo, para melhor compreensão dos processos de transferência de massa que ocorrem na transesterificação.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALMEIDA, A. P.; A. LOPES, C. O.; CARVALHO, S. H. V.; SOLETTI, J. I. Purificação do biodiesel de coco através da extração líquido-líquido, utilizando a técnica do planejamento experimental. XVII COBEQ. Recife. (2008).

ALMEIDA, N. H.; MARTIM, E.; KOLICHESKI, M. B.; LIS, N. H.; LEONARDI, A. F. Estudo cinético das reações de obtenção do biodiesel a partir de óleo de fritura e álcool etílico. XVII COBEQ. Recife. (2008).

ANDRADE FILHO, M. Aspectos técnicos e econômicos da produção do biodiesel: o caso do sebo de boi como matéria-prima. Dissertação de Mestrado. Curso de Mestrado em Regulação da Indústria de Energia – UNIFACS – Salvador Bahia. (2007).

ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Nova especificação do biodiesel: Anexo à Resolução ANP Nº 7, de 19.3.2008 - DOU 20.3.2008. REGULAMENTO TÉCNICO ANP Nº 1/2008. (2008).

Disponível em: www.anp.gov.br/petro/legis_biodiesel.asp. Acessado em 08/05/2009.

ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. (2010).

Disponível em: <http://www.anp.gov.br/?id=472>. Acessado em 20/11/2010.

ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Guia para Qualidade em Química Analítica. Série Acreditação 1. 2004.

ARAÚJO, R. M. Controle de Qualidade de Biodiesel, Segunda Reunião da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel. Fortaleza. (2006).

Disponível em: <http://www.biodiesel.gov.br/rede.html>. Acessado em 15/10/2007.

BEVILAQUA, G.; PIGHINELLI, A. L. M. T.; PARK, K. J. Diagrama Ternário de Fases de Elementos Constituintes do Biodiesel e Glicerol. (2007).

Disponível em: <http://www.biodiesel.gov.br/docs/congresso2007/producao/19.pdf>. Acessado em 05/05/2009.

CARDOSO, A. L. Estudo cinético das reações de esterificação de ácidos graxos catalisadas por ácidos de Lewis e de Brönsted para produção de biodiesel. Dissertação de Mestrado – PPG Agroquímica – UFV/MG. (2008).

CARVALHO, M. A. Efeito da natureza do óleo sobre a produção de biodiesel. Relatório de Estágio Curricular. Curso de Química Industrial da UFPE. 2008.

CHIU, C.; G, M. J.; SUPPES, G. J. Distribution of Methanol and Catalysts between Biodiesel and Glycerin Phases. *AIChE Journal*. Vol. 51, No. 4. (2005).

CORRÊA, N. C. F.; FRANÇA, L. F.; MACHADO, N. T.; PEDROZA, S. C.; LHAMAS, D. E. L. Investigação da purificação do biodiesel de óleo de palma (*Elaeis guineensis*). XVII COBEQ. Recife. (2008).

COSTA FILHO, E. H.; RIBEIRO DOS SANTOS, J.; FERREIRA, A. L. O.; GONÇALVES, L. R. B. Alcoólise enzimática de óleo de fritura com etanol. XVII COBEQ. Recife. (2008).

COSTA, A. E.; QUADRI, M. B.; DIAS, R.; SILVA, G. M.; MACHADO, R. A. F. Purificação de biodiesel etílico por adsorção obtido por transesterificação de óleo residual de fritura. XVII COBEQ. Recife. (2008).

CRNKOVIC, P. M.; PAU, F. S.; SANTOS, A. M.; PAGLIUSO, J. D.; ÁVILA, I. Avaliação de biodiesel para se utilizar em motores de ignição por compressão. XVII COBEQ. Recife. (2008).

CUNHA, M. E. Caracterização do biodiesel produzido com misturas binárias de sebo bovino, óleo de frango e óleo de soja. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Química – UFRGS. (2008).

CVENGROA, J; PALIGOVÁ, J.; CVENGROAOVÁ, Z. Properties of alkyl esters base on castor oil. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 106, 629 (2006).

DUARTE, W. K.C; SILVA, J. G.; TORRES, E. A.; KALID, R.A. Avaliação dos parâmetros para produção de biodiesel a partir de óleos e gorduras residuais. XVII COBEQ. Recife. (2008). Disponível em: <http://www.biodieselbr.com/noticias/biodiesel/biodiesel-alemanha-producao-uso-impostos-usinas.htm>. Acessado em 10/05/2009.

ECCQ - Encontro sobre Caracterização e Controle de Qualidade. Segunda Reunião da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel. Fortaleza. (2006).

Disponível em: <http://www.biodiesel.gov.br/docs/ppt/fortaleza/07.ppt>. Acessado em 15/10/2007.

FACCINI, C. S. Uso de adsorventes na purificação de biodiesel de óleo de soja. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Química – UFRGS. (2008).

FELIZARDO, P. M. G. Produção de Biodiesel a Partir de Óleos Usados de Fritura. Relatório de conclusão do curso de Licenciatura em EQ no Instituto Superior Técnico de Lisboa. (2003).

FONSECA, M. C.; BIAGGIO, F. C.; CORTEZ, G. G. Transesterificação etílica do óleo de soja catalisada por óxido de nióbio dopado por sódio ou potássio. XVII COBEQ. Recife. (2008).

GEISE, R. Biodiesel's Bright Future Deserves Equality. *Render Mag.* 31: 16-17 (2002).

GERPEN, J. et al. Biodiesel Production Technology. NREL/SR-510-36244. Colorado, EUA. (2004).

GONÇALVES, J. A.; LIMA, L. L.; DOMINGOS, A. K.; ARANDA, D. A. G. Estudo da reatividade de diferentes ácidos graxos com metanol. XVII COBEQ. Recife. (2008).

GOODRUM, J.W. Volatility and boiling points of biodiesel from vegetable oils and tallow. *Biomass and Bioenergy*, 22. (2008).

GRANJO, J. F. O.; DUARTE, B. P. D.; OLIVEIRA, N. M. C. Kinetic models for the homogeneous alkaline and acid catalysis in biodiesel production. 10^o International Symposium on Process Systems Engineering, Salvador, Bahia. (2009).

Disponível em: <http://sec.adtevento.com.br/pseusp/2009/resumos/R0146-1.PDF>. Acessado em 05/05/2009.

HARTMAN, L.; LAGO, B. C. A. Rapid preparation of fatty acids methyl esters from lipids. *Laboratory Practice*, vol. 22. Londres, p. 475-477, (1973).

HUFFMAN, K. R. e TARBELL, D. S. Studies on the Synthesis of a Spiroepoxy Ketal. *J. Am. Chem. Soc.*, 80 (23), p. 6341–6346 (1958).

Disponível em <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja01556a045>. Acessado em 01/06/2010

JÚNIOR, E. Em Alagoas, biocombustível por hora só de cana-de-açúcar. Suplemento Gazeta Rural do Jornal Gazeta de Alagoas, página A6-A7, 01/06/2007. (2007)

KNOTHE, G.; GERPEN, J. V.; KRAHL, J. Manual de Biodiesel. Editora Edgard Blücher, São Paulo. Tradução de Luiz Pereira Ramos. (2006).

KRISNANGKURA, K.; YIMSUWAN, T.; PAIRINTRA, R. An empirical approach in predicting biodiesel viscosity at various temperatures. Fuel 85 107–113. (2006).

LOPES, B. S.; CRUZ, R. S. Biodiesel etílico proveniente de óleo de soja residual. Anais do 10º Seminário de Iniciação Científica da UESC, p. 195. Seminário de Iniciação Científica – UESC. Ilhéus. (2004).

MA, F.; HANNA, M. A. Biodiesel production: a review. Bioresource Technology 70. (1999).

MARCINIUK, L. L.; OLIVEIRA, M. G.; RODRIGUES, N. C.; INNOCENTINI, M. D. M.; CARDOSO, D. Quantificação do biodiesel etílico por análise da sua viscosidade e de seus óleos vegetais. XVII COBEQ. Recife. (2008).

MARIN, M. P. A.; BERTEVELLO, L. C.; BARBOSA, E.; ROSENCRANTZ, L. H.; ZANCO, N. A. Influência das variáveis de processo na transesterificação do óleo de mamona. XVII COBEQ. Recife. (2008).

MEAT RESEARCH CORPORATION (1997). Free Fatty Acid.

Disponível em: http://www.meatupdate.csiro.au/data/Micro_Testing_Advisory_Pack_12-98.pdf. Acessado em 05/05/2009.

MELO, J. C.; PACHECO, J. G. A.; STRAGEVITCH, L.; BARBOSA, F. L. P.; JUCÁ, J. F. T.; NEVES, A. M. Cinética da Transesterificação do Óleo de Algodão para a Produção de Biodiesel. (2007). Disponível em: <http://www.biodiesel.gov.br/docs/congresso2007/producao/15.pdf>. Acessado em 05/05/2009.

MENDONÇA, D. R.; MENEGHETTI, S. M. P.; MENEGHETTI, M. R.; ALMEIDA, R. M.; SILVA, J. P. V. Emprego do catalisador dibutil diacetato de estanho (DBTDA) na metanólise do óleo de soja: efeitos de diferentes temperaturas e sistemas reacionais na atividade catalítica. XVII COBEQ. Recife. (2008).

MJALLI, F. S.; SA, L. K.; YIN, K. C.; HUSSAIN, M. A. Dynamics and Control of a Biodiesel Transesterification Reactor, Chem. Eng. Technol. 2009, 32, No. 1, 13–26. (2009).

MORANDIM, A. A.; COMPRI, I. G.; SOARES, R. O.; TORRES, R. B. Produção de biodiesel através da reação de transesterificação do óleo de fritura via catálise básica utilizando-se metanol. XVII COBEQ. Recife. (2008).

OLIVEIRA, A. P.; MAGALHÃES, A.; DELLATORE, D.; CASTRO E SILVA, E.; ANTUNES, K. C. P.; VILLA, R. D. Fotometria de chama: uma técnica simples e de baixo custo para a determinação de sódio em biodiesel. (2007).

Disponível em: <http://www.biodiesel.gov.br/docs/congresso2007/caracterizacao/33.pdf>. Acessado em 05/05/2009.

OLIVEIRA, K.; PEREIRA DA MOTA, S.; CORRÊA, N. C.; FRANÇA, L.; MACHADO, N. Estudo Cinético da Reação de Transesterificação do Óleo de Palma Neutralizado. (2007).

Disponível em: <http://www.biodiesel.gov.br/docs/congresso2007/producao/68.pdf>. Acessado em 05/05/2009.

PARENTE, E. J. S. Biodiesel: Uma Aventura Tecnológica num País Engraçado. (2003).

Disponível no site: <http://www.balcom.org.br:8080/trade/upload/1189381129469503743.pdf>. Acessado em 13/05/2009.

PEREIRA, F. A.; LOPES, A. C. O.; SOLETTI, J. I.; CARVALHO, S. H. V. Estudo do Processo de Purificação do Biodiesel de Amendoim Empregando a Técnica do Planejamento Experimental. XVII COBEQ. Recife. (2008).

PEREIRA, F. E. A. Biodiesel produzido a partir do óleo de sementes de Mabea fistulifera Mart. Dissertação de Mestrado – PPG Agroquímica – UFV/MG. (2007).

PERES, S.; NOGUEIRA T.; ALMEIDA, C. H. T.; SCHULER, A. The Determination of the Biodiesels Heating Values Using Gas Chromatography. 100th AOCS (The American Oil Chemists' Society) Annual Meeting and Expo, Orlando, Florida, USA. (2009).

QUINTELLA, C. M.; TEIXEIRA, L. S. G.; KORN, M. G. A.; COSTA NETO, P. R.; TORRES, E. A.; CASTRO, M. P.; JESUS, C. A. C. Cadeia do biodiesel da bancada à indústria: uma visão geral com prospecção de tarefas e oportunidades para P&D&I. Quim. Nova, Vol. 32, No. 3, 793-

808. (2009). Disponível em: <http://quimicanova.sbq.org.br/qn/qnol/2009/vol32n3/21-QN09027.pdf>. Acessado em 12/05/2009.

RAMADHAS, A. S.; JAYARAJ, S.; MURALEEDHARAN, C. Biodiesel production from high FFA rubber seed oil. *Fuel*. Volume 84, Issue 4, Pages 335-340. (2005).

REVISTA VEJA, Editora Abril. Abril de 2008.

Disponível em http://veja.abril.com.br/idade/exclusivo/perguntas_respostas/protocolo_kioto/index.shtml. Acessado em 16/12/2010.

ROCHA, L. B.; CASTRO, M. S.; FERREIRA, A. L. O.; SILVA, G. F. Análise de custo de uma planta de produção de biodiesel via rota enzimática. XVII COBEQ, Recife. (2008).

RODRIGUES, R. C.; MACHADO, D. B.; VOLPATO, G.; WADA, K.; AYUB, M. A. Z. Evaluation of different vegetable oils and short chain alcohols on lipase-catalyzed biodiesel synthesis. XVII COBEQ. Recife. (2008).

RUPPEL, T.; HALL, G. Glicerina Livre e Total em Biodiesel B100 por Cromatografia a Gás. *Revista Analytica*. Agosto/Setembro 2007, Nº30. (2007).

SANTOS, F. F. P.; MATOS, L. J. B. L.; CARTAXO, S. J. M.; FERNANDES, F. A. N. Produção de catalisadores heterogêneos a base de potássio para a síntese de biodiesel. XVII COBEQ. Recife. (2008).

SCHUCHARDT, U.; SERCHELIA, R.; VARGAS, M. R. Transesterification of Vegetable Oils: a Review. *J. Braz. Chem. Soc.*, Vol. 9, No. 1, 199-210. (1998).

SCHWAB, A. W., BAGBY, M. O.; FREEDMAN, B. Preparation and Properties of Diesel Fuels from Vegetable Oils, *Fuel* 66: 1372 – 1378 (1987).

SERRA, T. M.; LIMA, G. E. S.; MENEGHETTI, M. R.; MENEGHETTI, S. M. P.; CAUDURO, F.; OLIVEIRA, L. G.; WOLF, C. R. Obtenção de Biodiesel a Partir de Misturas: Óleo de Mamona /Óleo de Soja e Óleo de Mamona /Óleo de Algodão. 25ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química – SBQ. (2002).

SIQUEIRA CAMPOS, C. E. P.; MARQUES, L. G. C.; ROCHA, R. S.; PEREIRA, R. D. P.; SANTOS NETTO, A. C. Estudo da influência de variáveis operacionais na produção de éster a partir de óleo de palma. XVII COBEQ. Recife. (2008).

SOLETTI, J. I.; CARVALHO, S. H. V.; LOPES, A. C. O.; COÊLHO, D. G. Estudo do processo de extração líquido-líquido, na purificação de ésteres etílico (biodiesel), obtidos a partir do óleo de mamona. XVII COBEQ. Recife. (2008).

SOLETTI, J. I.; CARVALHO, S. H. V.; LOPES, A. C. O.; NEVES JÚNIOR, G. S. Equilíbrio de fases do sistema biodiesel etílico de soja-etanol-glicerina. XVII COBEQ. Recife. (2008).

SOUSA, L. L.; LUCENA, I. L.; FERNANDES, F. A. N.; NASCIMENTO, R. A.; PARENTE JR, E. J. S. Estudo do efeito da adsorção de água na reação de formação do catalisador básico usado na reação de transesterificação. XVII COBEQ. Recife. (2008).

SOUZA, A. V. C., Avaliação da Qualidade e Valor Nutricional de Óleos e Gorduras. (2006). Disponível em: http://www.polinutri.com.br/conteudo_artigos_anteriores_agosto03. Acessado em 13/10/2006.

STELUTI, A. J. C.; LIMA, O. C. M.; PEREIRA, N. C. Estudo do processo de separação das fases biodiesel – glicerina por decantação e centrifugação. XVII COBEQ. Recife. (2008).

STIEFEL, S.; DASSORI, G. Simulation of Biodiesel Production through Transesterification of Vegetable Oils. Ind. Eng. Chem. Res., 48, 1068–1071. (2009).

TAPANES, N. O.; ARANDA, D. A. G.; J. CARNEIRO, W. M. Produção de Biodiesel do Óleo de Pinhão Manso. Modelagem da Cinética. (2007).

Disponível em: www.biodiesel.gov.br/docs/congresso2007/producao/55.pdf. Acessado em 10/05/2009.

TONG, D.; HU, C.; JIANG, K.; LI, Y. Cetane Number Prediction of Biodiesel from the Composition of the Fatty Acid Methyl Esters. J. Am. Oil Chem. Soc. (2010). Disponível em: <http://www.springerlink.com/content/e6277802615jn253/>. Acessado em 07/09/2010.

TORRES, F. C. C. Dissertação de Mestrado. Programa de PG em Eng. Mec. PUC-RJ. (2006). Disponível em: www2.dbd.puc-rio/pergamum/tesesabertas/0210215_06_pretextual.pdf. (capa) e www2.dbd.puc-rio/pergamum/tesesabertas/0210215_06_cap_02.pdf. (texto). Acessado em 10/05/2009.

UFOP - União Para Promoção de Óleos e Proteínas Vegetais (Förderung von Oel- und Proteinpflanzen) (2005).

Disponível em: http://www.ufop.de/downloads/Biodieselstatus_engl_230605.pdf. Acessado em 10 de maio de 2009.

ANEXO A

Dados para apresentação dos resultados da avaliação estatística
dos métodos analíticos e efeitos das variáveis do processo

Tabela A1 – Planilha para o cálculo da massa molecular média do óleo de soja

Ácido graxo	Teor, % ⁽¹⁾	MM do ácido	Contribuição ⁽²⁾	3 fragmentos do ácido ⁽³⁾	Ttriacilglicerol ⁽⁴⁾
Palmítico	14,38	256	34,37	103,10	115,90
Esteárico	2,43	284	6,49	19,46	21,63
Oléico	25,31	282	67,07	201,21	223,74
Linoleico	52,66	280	138,50	415,49	462,35
Linolênico	5,21	278	13,60	40,79	45,43
MASSA MOLECULAR MÉDIA ⇒					869,06

(1) Calculado de acordo com Hartman & Lago.

(2) Contribuição para a massa molecular = Teor × (MM do ácido – H).

(3) Contribuição × 3.

(4) 3 fragmentos do ácido + (1 fragmento do glicerol × Teor).

Tabela A2 – Planilha para o cálculo da massa molecular média do biodiesel

Ácido graxo	Teor, % ⁽¹⁾	MM do ácido	Contribuição ⁽²⁾	MM do éster metílico ⁽³⁾
Palmítico	14,38	256	36,67	38,83
Esteárico	2,43	270	6,54	6,90
Oléico	25,31	268	67,58	71,38
Linoleico	52,66	266	139,55	147,45
Linolênico	5,21	264	13,70	14,48
MASSA MOLECULAR MÉDIA ⇒				279,04

(1) Calculado de acordo com Hartman & Lago.

(2) Contribuição para a massa molecular = Teor × (MM do ácido – H).

(3) 1 fragmento do ácido + (1 grupo metila × Teor).

Tabela A3 – Pontos da curva de calibração do fotômetro de chama

Padrões	Conc. do Padrão	Sinal
Padrão 1	1	1,00
Padrão 2	2	2,17
Padrão 3	5	4,44
Padrão 4	10	10,8
Padrão 5	20	21,7
Padrão 6	50	44,4

Tabela A4 – Leituras sucessivas do branco analítico

#	Leitura
1.1	0,00
1.2	0,10
1.3	-0,10
1.4	0,00
1.5	0,10
Média	0,02
s	0,04

Tabela A5 – Determinação da linearidade da análise cromatográfica na determinação do teor de metanol no biodiesel.

Solução	Conc (% , m/m)	Leituras (áreas dos picos)			
		1	2	3	Médias
1	0,01	5,81	5,68	5,73	5,74
2	0,02	11,38	11,48	11,42	11,43
3	0,05	28,60	29,15	29,34	29,03
4	0,10	56,89	57,20	57,22	57,10
5	0,20	116,34	114,87	114,92	115,38
6	0,30	170,43	170,87	170,93	170,74

Tabela A6 – Dados para avaliação do método analítico para determinação do glicerol residual no biodiesel

Solução	Conc (% , m/m)	Área cromatográfica
1	0,01	201,10
2	0,02	382,69
3	0,03	551,83
4	0,04	786,85
5	0,05	984,18
6	0,06	1181,50
7	0,07	1340,93
8	0,09	1756,10
9	0,10	1916,28

Tabela A7 – Teor de ésteres em amostras de biodiesel (Pureza).

Parâmetros	Amostra				
	1	2	3	4	5
Média (% , m/m)	98,14	99,68	90,97	97,73	92,61
Desvio padrão da repetibilidade (% , m/m)	0,35	0,36	0,36	0,69	0,56
Desvio padrão da reprodutibilidade (% , m/m)	0,99	0,32	0,98	0,90	1,00
Limite da repetibilidade, r (% , m/m)	1,11	1,24	1,16	2,21	1,78
Limite da reprodutibilidade, R (% , m/m)	3,15	1,11	3,14	2,88	3,22

Tabela A8 – Teor de Linolenato de metila em amostras de biodiesel¹⁰

Amostra	1	2	3	4	5
Média (% m/m)	3,85	0,12	9,07	9,28	9,00
Desvio padrão da repetibilidade (% m/m)	0,04	0,01	0,03	0,08	0,03
Desvio padrão da reprodutibilidade (% m/m)	0,32	0,06	1,13	0,86	0,75
Limite da repetibilidade, r (% m/m)	0,13	0,03	0,09	0,28	0,09
Limite da reprodutibilidade, R (% m/m)	1,00	0,18	3,57	2,68	2,41



Figura A1 – Cromatograma obtido com a primeira repetição da Amostra 1.

Tabela A9 – Dados para cálculo da incerteza da medição da Amostra 1

Leitura	Resultado (Pureza; %)
01	95,17
02	95,54
03	94,83
04	95,43
05	95,28
Média	95,25
s	0,28
U	0,34
CV (%)	0,36

(Foi considerado o valor de t para P = 0,05%).

¹⁰ A Legislação europeia exige um máximo de 12% desse éster, um dos responsáveis pela deterioração precoce do biodiesel no armazenamento.

Tabela A10 – Dados para cálculo do número ideal de repetições na análise de biodiesel.

n	\sqrt{n}	t	U	CV	Dif.
2	1,414	12,706	2,49	2,61	-
3	1,732	4,303	0,69	0,72	1,89
4	2,000	3,182	0,44	0,46	0,26
5	2,236	2,776	0,34	0,36	0,10
6	2,449	2,571	0,29	0,31	0,05

Tabela A11 – Massa específica, viscosidade dinâmica e viscosidade cinemática de várias amostras de biodiesel.

Biodiesel	Densidade g.dm^{-3} (40°C)	Viscosidade Dinâmica $(\mu) \text{ g.m}^{-1}.\text{s}^{-1}$ (40°C)	Viscosidade Cinemática $(\nu) \text{ mm}^2.\text{s}^{-1}$ (40°C)
21	$0,8847 \pm 0,0002$	$6,03 \pm 0,07$	$6,82 \pm 0,07$
22	$0,8859 \pm 0,0002$	$6,52 \pm 0,14$	$7,35 \pm 1,14$
23	$0,9277 \pm 0,0002$	$33,03 \pm 0,96$	$35,60 \pm 0,96$
31	$0,8866 \pm 0,0002$	$7,10 \pm 0,05$	$8,01 \pm 0,05$
32	$0,9031 \pm 0,0002$	$11,82 \pm 0,19$	$13,09 \pm 0,19$
33	$0,9038 \pm 0,0002$	$12,00 \pm 0,14$	$13,28 \pm 0,14$
34	$0,8976 \pm 0,0002$	$9,79 \pm 0,05$	$10,91 \pm 0,05$
41	$0,8851 \pm 0,0002$	$6,36 \pm 0,05$	$7,18 \pm 0,05$
42	$0,9040 \pm 0,0002$	$12,95 \pm 0,05$	$14,32 \pm 0,05$
43	$0,9050 \pm 0,0002$	$14,03 \pm 0,09$	$15,50 \pm 0,09$
44	$0,8938 \pm 0,0002$	$10,12 \pm 0,07$	$11,32 \pm 0,07$

Tabela A12 – Dados para cálculo da incerteza na determinação do poder calorífico do biodiesel.

#	AMOSTRA 1	AMOSTRA 2	AMOSTRA 3
1	20790,0	17340,0	19282,0
2	20641,0	17329,0	19208,0
3	20715,5	17368,8	19245,0
Média	20715,5	17345,9	19245,0
s	74,5	20,5	37,0
$t_{(0,05)}$	2,776	2,776	2,776
U	119,4	32,9	59,3
CV	0,58	0,19	0,31

Tabela A13 – Aplicação do teste t para os rendimentos médios encontrados

Par de dados	t _{calculado}
1 x 2	17,579
1 x 3	46,062
1 x 4	43,421
1 x 5	3,849
2 x 3	35,257
2 x 4	31,308
2 x 5	14,132
3 x 4	5,914
3 x 5	44,150
4 x 5	41,276

Tabela A14 – Legenda de Parâmetros e Níveis do Planejamento Fatorial.

Parâmetro	Ident.	Nível (-)	Nível (+)
Tempo de Reação	TR	30 min	60 min
Tempo de Decantação	TD	6 h	24 h

Tabela A15 – Planejamento Experimental para avaliação da influência do tempo de reação e de decantação.

Ensaio	TR	TD
1	30	6
2	60	6
3	30	24
4	60	24

Tabela A16 - Resumo dos experimentos da Fase 1.

Experimento	Agitação (rpm)
1	0
2	400

Tabela A17 - Resumo dos experimentos da Fase 2.

Experimento	Agitação (rpm)
3	0
4	400

Tabela A18 – Legenda de Parâmetros e Níveis do Planejamento Fatorial.

Parâmetro	Identificação	Nível (-)	Nível (+)
Número de Lavagens	NL	1	3
Tipo de Lavagens	TL	H ₂ O	H ₂ O + NaCl

Tabela A19 – Planejamento Experimental para avaliação da influência da quantidade e tipo de lavagens.

Ensaio	NL	TL
1	1	H ₂ O
2	3	H ₂ O
3	1	H ₂ O + NaCl
4	3	H ₂ O + NaCl

ANEXO B

Representação das estruturas moleculares de mo-, di- e triacilgliceróis e os correspondentes ácidos e ésteres metílicos existentes nos materiais estudados

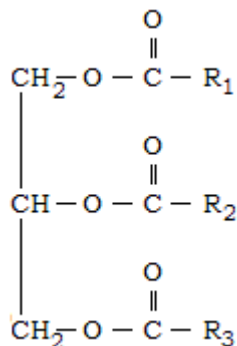


Figura B1 – Um triacilglicerol. R_1 , R_2 e R_3 podem ser iguais ou diferentes. São cadeias lineares, com um número variável de átomos de carbono, podendo haver uma ou mais insaturações.

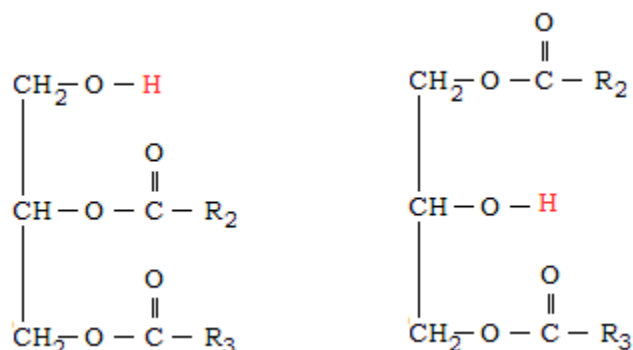


Figura B2 – Um diacilglicerol. Obtém-se por remoção de um grupo acila.

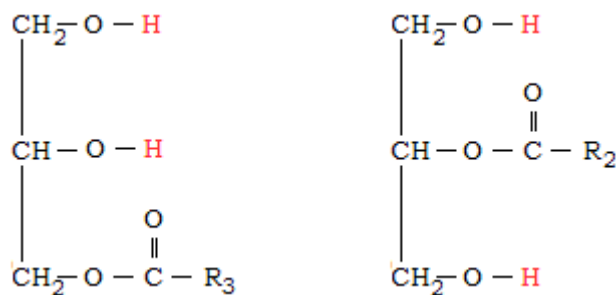


Figura B3 – Um monoacilglicerol. Obtém-se por remoção de dois grupos acila.

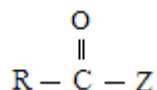


Figura B4 – Um ácido graxo ($\text{Z} = \text{OH}$) ou um éster metílico ($\text{Z} = \text{OCH}_3$).

Observação: Os radicais R , R_1 , R_2 e R_3 correspondem a qualquer uma das estruturas apresentadas nas figuras seguintes.

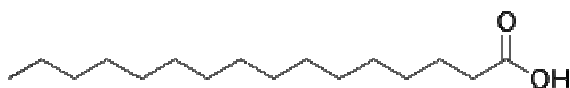


Figura B5 – Representação molecular do ácido palmítico. A fórmula bruta é $C_{16}H_{32}O_2$. A notação simplificada é C16:0.

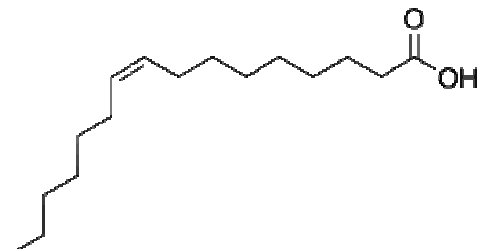


Figura B6 – Representação molecular do ácido palmitoleico. A fórmula bruta é $C_{16}H_{30}O_2$. A notação simplificada é C16:1.

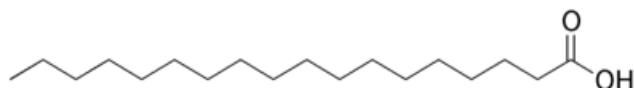


Figura B7 – Representação molecular do ácido esteárico. A fórmula bruta é $C_{18}H_{34}O_2$. A notação simplificada é C18:0.

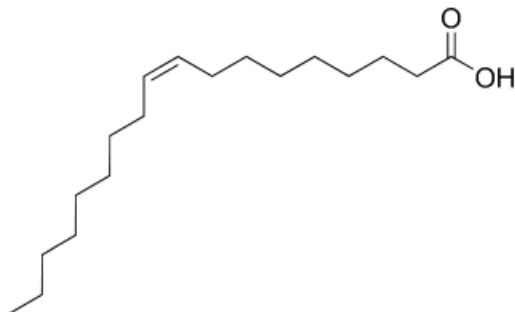


Figura B8 – Representação molecular do ácido oleico. A fórmula bruta é $C_{18}H_{32}O_2$. A notação simplificada é C18:1.

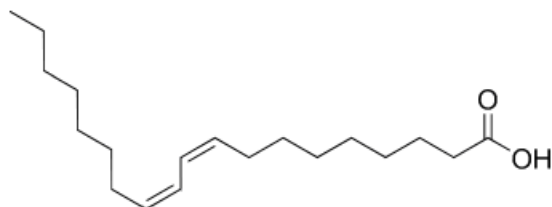
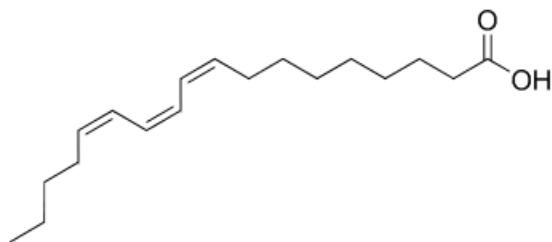


Figura B9 – Representação molecular do ácido linoleico. A fórmula bruta é $C_{18}H_{30}O_2$. A notação simplificada é C18:2.



**Figura B10 – Representação molecular do ácido α -linolênico. A fórmula bruta é $C_{18}H_{28}O_2$.
A notação simplificada é C18:3.**

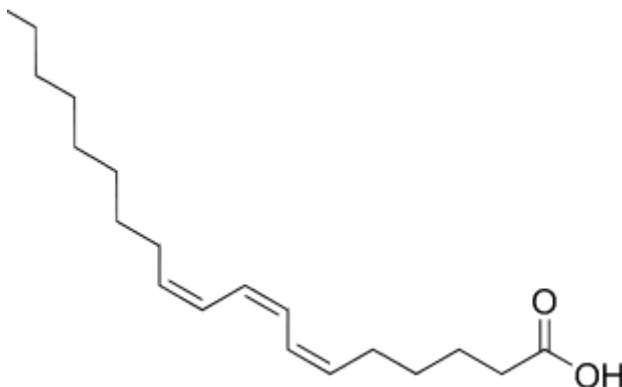


Figura B11 – Representação molecular do ácido γ -linolênico (isômero do α). A fórmula bruta também é $C_{18}H_{28}O_2$. A notação simplificada é C18:3.

Observação: a coluna cromatográfica empregada não separa os isômeros C18:3, lendo apenas o total.