



Universidade Federal do Rio Grande do Norte
Centro de Tecnologia
Departamento de Engenharia Química
Programa de Pós-graduação em Engenharia Química



DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DE CATALISADORES
COMERCIAIS NA OBTENÇÃO DE BIODIESEL DE
ALGODÃO (*Gossipium hisutum* L.)**

Ricardo Henrique Rocha de Carvalho

Orientadora: Prof^a Dr^a Elisa Maria Bittencourt Dutra de Sousa

Coorientadora: Prof^a Dr^a Marta Maria da Conceição

Natal/RN

Março de 2009

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

Ricardo Henrique Rocha de Carvalho

AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DE CATALISADORES
COMERCIAIS NA OBTENÇÃO DE BIODIESEL DE
ALGODÃO (*Gossipium hisutum* L.)

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Mestre, sob orientação da Prof^a Dr^a Elisa Maria Bittencourt Dutra de Sousa e coorientação da Prof^a Dr^a Marta Maria da Conceição.

Natal/RN
Março de 2009

Divisão de Serviços Técnicos

Catálogo da Publicação na Fonte. UFRN / Biblioteca Central Zila Mamede

Carvalho, Ricardo Henrique Rocha de.

Avaliação da eficiência de catalisadores comerciais na obtenção de biodiesel de algodão (*Gossipium hisutum L.*) / Ricardo Henrique Rocha de Carvalho. – Natal, RN, 2009.

110.f.

Orientadora: Elisa Maria Bittencourt Dutra de Sousa.

Co-orientadora: Marta Maria da Conceição.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Centro de Tecnologia. Departamento de Engenharia Química. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

1. Biodiesel – Dissertação. 2. *Gossipium hisutum L.* – Dissertação. 3. Transesterificação – Dissertação. 4. Na-Methylat[®] – Dissertação. 5. K-Methylat[®] – Dissertação. I. Sousa, Elisa Maria Bittencourt Dutra de. II. Conceição, Marta Maria. III. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. IV. Título.

RN/UF/BCZM

CDU 662.767.2(043.3)

CARVALHO, R. H. R – Avaliação da Eficiência de Catalisadores Comerciais na Obtenção de Biodiesel de Algodão (*Gossipium hisutum* L.). Dissertação de Mestrado, UFRN, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Área de concentração: Engenharia de Processos. Natal/RN, Brasil.

Orientadora: Prof^a. Dr^a Elisa Maria Bittencourt Dutra de Sousa (UFRN).

Coorientadora: Prof^a. Dr^a Marta Maria da Conceição (UFCG).

RESUMO: A crescente demanda por energia e as conseqüências ambientais derivadas do uso de energia fóssil, além da futura escassez do petróleo, que atualmente é a principal fonte de energia do mundo, impulsionaram as pesquisas em torno da produção de biodiesel. Neste trabalho foi realizada a síntese do biodiesel de algodão pela rota metálica, fazendo-se uso de catalisadores comerciais homogêneos, Na-Methylat[®] e K-Methylat[®], visando à avaliação da eficiência destes. Um planejamento experimental 2³ com ponto central em triplicata foi elaborado visando avaliar a influência das variáveis (razão molar óleo/álcool, % de catalisador e temperatura), bem como indicar o ponto ótimo de operação em cada caso. Os biodieseis foram analisados por cromatografia gasosa, indicando uma conversão de 96,79% quando utilizado o Na-Methylat[®] como catalisador, e 95,65% quando se utilizou o K-Methylat[®]. O melhor resultado encontrado com relação à conversão se deu nas seguintes condições: razão molar óleo/álcool (1:8), temperatura de 40°C e 1% de catalisador Na-Methylat, alcançando uma conversão de 96,79%, estando, portanto, acima do estabelecido pela norma europeia (96,5%). A análise de regressão submetida mostrou que o único efeito significativo para um nível de 95% de confiança, foi o da variável temperatura. A análise de variância constatou que o modelo proposto se mostra muito bem ajustado às respostas experimentais, sendo significativo sob o ponto de vista estatístico, porém não serve para fins preditivos dentro dos intervalos estabelecidos para cada variável. As melhores amostras foram analisadas por infravermelho que identificou as bandas fortes de deformação axial C=O do éster metálico, caracterizadas através de análises físico-químicas que indicaram conformidade com as normas da ANP, que juntamente com as análises térmicas e reológicas constataram que o biodiesel pode ser utilizado como combustível alternativo em substituição ao diesel.

Palavras-chave:

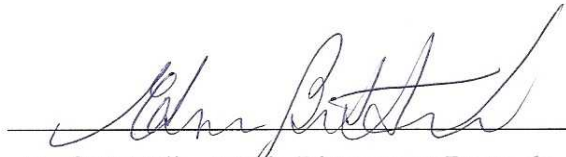
Biodiesel, *Gossipium hisutum* L., transesterificação, Na-Methylat[®], K-Methylat[®].

Ricardo Henrique Rocha de Carvalho

**Avaliação da Eficiência de Catalisadores Comerciais na Obtenção de Biodiesel de
Algodão (*Gossypium Hisutum* L.)**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química - PPGEQ, da Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Aprovado em 02 de Março de 2009



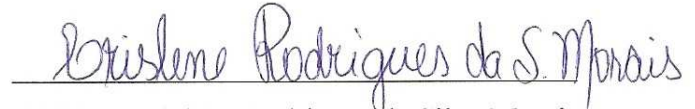
Profª Drª Elisa Maria Bittencourt Dutra de
Sousa
Orientadora – UFRN



Profª Drª Marta Maria da Conceição
Co-orientadora - UFCG



Prof. Dr. Everaldo Silvino dos Santos
Membro Interno – UFRN



Profª Drª Crislene Rodrigues da Silva Morais
Membro Externo - UFCG

ABSTRACT: The increasing demand for energy and the environment consequences derived from the use of fossil energy, beyond the future scarcity of the oil that currently is the main power plant of the world, it stimulated the research around the production of biodiesel. In this work the synthesis of biodiesel of cotton in the methyl route was carried through, for had been in such a way used catalyst commercial homogeneous, Na-Methylat and the K-Methylat, aiming to the evaluation of the efficiency of them. An experimental planning 2^3 was elaborated aiming to evaluate the influence of the variable (molar reason oil/alcohol, % of catalyst and temperature) in the process as well as indicating the excellent point of operation in each case. The biodiesel was analyzed by gaseous chromatography, indicating a conversion of 96,79% when used Na-Methylat[®] as catalytic, and 95,65% when the K-Methylat[®] was used. Optimum result found with regard to the conversion was obtained at the following conditions: molar reason oil/alcohol (1:8), temperature of 40°C and 1% of catalyst Na-Methylat, reaching a 96,79% conversion, being, therefore, above of the established for the European norm (96.5%). The analysis of regression showed that the only significant effect for a confidence level of 95%, was of the changeable temperature. The variance analysis evidenced that the considered model is fitted quite to the experimental response, being statistically significant; however it does not serve inside for make forecasts of the intervals established for each variable. The best samples were analyzed by infra-red (IR) that identified the strong bands of axial deformation C=O of methylic ester, characterized through analyses physicochemical that had indicated conformity with the norms of the ANP, that with the thermal and rheological analyses had together evidenced that biodiesel can be used as combustible alternative in substitution to diesel.

Keywords:

Biodiesel, *Gossipium hisutum* L., transesterification, Na-Methylat[®], K-Methylat[®].

DEDICATÓRIA

Em especial ao meu pai, Manoel Matias (in memoriam), que me deixou grandes exemplos para toda a vida, exemplos estes que me moldaram como ser humano e ajudaram a me tornar o homem que sou. A minha família, minha mãe, Dalvinha, minha esposa, Rakel, meus irmãos, Iany, Rodrigo e Raniery, e aos meus queridos sobrinhos Felipe e Manoel, pelo amor e incentivo nas horas difíceis.

A vocês dedico essa conquista.

**“Suba o primeiro degrau com fé. Não é necessário que você veja o tamanho da escada.
Apenas dê o primeiro passo”.**

Martin Luther King

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, por ter me dado o dom precioso da vida, ter me amparado nas horas mais difíceis e ter me dado forças para suportar e superar os desafios que a vida nos impõe e principalmente por ter me dado um espírito aguerrido, perseverante acima de tudo, que jamais desiste de um objetivo por mais impossível que possa parecer.

À minha amada esposa Rakel, por seu amor e apoio incondicionais a mim dedicados, pela paciência e por sempre ter acreditado em mim quando mais ninguém parecia acreditar.

À minha mãe, por todo seu amor e apoio, por estar sempre ao meu lado nas minhas decisões e principalmente pelo exemplo de vida, para mim e para meus irmãos.

Aos meus irmãos, Iany, Rodrigo e Raniery, bem como a toda minha família, pelas palavras de incentivo e apoio, pelo orgulho e admiração a mim demonstrados.

Ao amigo irmão Rodrigo, pelo apoio e amizade, incentivo, e por ser amigo em todas as horas.

À professora Elisa Maria Bittencourt Dutra de Sousa, por seus ensinamentos e orientação, pois sua contribuição foi primordial para a conclusão deste trabalho.

À professora Marta Maria da Conceição, pela valiosa contribuição para com este trabalho.

Ao colega Manoel Barbosa Dantas, pela atenção a mim dedicada e por ter realizado as análises do biodiesel assim como ao Prof. Antonio Gouveia de Souza do LACOM-UFPB.

Aos meus queridos amigos do Laboratório de Tecnologia Supercrítica e Biodiesel da UFRN: Nila, Giselle, Emy, Ana Karla, Elisângela, Thiago, Benoit, Toinho e Elisafá, por tornarem o ambiente sempre mais divertido e agradável para o trabalho.

A Klismeyriane, pelas análises reológicas e ao laboratório do NUPEG.

Ao colega Marcílio, pelas análises no Laboratório de Termodinâmica e Reatores.

Ao colega Marcio Bezerra, pelas análises no Laboratório de Bioquímica.

Aos meus amigos e companheiros Luiz Nascimento (Luiz de Pai), Bento Pereira (Coxinha) e Iarina, pelo apoio, companheirismo e resenhas diárias.

A BASF pela concessão dos catalisadores.

Aos professores do PPGEQ que contribuíram de forma direta ou indireta para a realização deste trabalho.

Ao CNPq pelo apoio financeiro.

SUMÁRIO

| | |
|--|----------|
| 1. INTRODUÇÃO GERAL | 2 |
| 1.1 – CONSIDERAÇÕES PRELIMINARES..... | 2 |
| 1.2 - OBJETIVOS..... | 5 |
| 1.2.1 - <i>Objetivo geral</i> | 5 |
| 1.2.2 - <i>Objetivos específicos</i> | 5 |
| 2. ASPECTOS TEÓRICOS..... | 8 |
| 2.1 - MATÉRIA PRIMA: FONTE ALTERNATIVA DE COMBUSTÍVEL..... | 8 |
| 2.1.1 – <i>Óleos Vegetais</i> | 8 |
| 2.1.2 – <i>Gordura Animal</i> | 10 |
| 2.1.3 – <i>Óleos e Gorduras Residuais (OGR's)</i> | 10 |
| 2.2 - ALGODÃO..... | 10 |
| 2.2.1 – <i>Histórico</i> | 10 |
| 2.2.2 – <i>Cultura do algodão</i> | 11 |
| 2.2.3 – <i>Morfofisiologia</i> | 12 |
| 2.2.4 – <i>Semente</i> | 12 |
| 2.2.5 – <i>Óleo de algodão</i> | 13 |
| 2.2.6 – <i>Cultura do algodão no Brasil</i> | 14 |
| 2.3 – BIODIESEL..... | 16 |
| 2.3.1 - <i>Propriedades Físico-Químicas</i> | 18 |
| 2.3.2 – <i>Especificação de utilização do biodiesel</i> | 21 |
| 2.4 - PROCESSO DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL..... | 22 |
| 2.5 – ANÁLISE TÉRMICA..... | 25 |
| 2.5.1– <i>Definição e história</i> | 25 |
| 2.5.2 – <i>Técnicas Termoanalíticas</i> | 26 |
| 2.5.2.1 – <i>Termogravimetria (TG)</i> | 27 |
| 2.5.2.1.1 – <i>Métodos Termogravimétricos</i> | 30 |
| 2.5.2.2 – <i>Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)</i> | 31 |
| 2.6 – ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO..... | 32 |
| 2.7 – CROMATOGRAFIA GASOSA..... | 32 |
| 2.8 – PROPRIEDADES REOLÓGICAS..... | 32 |
| 2.9 – CATALISADORES COMERCIAIS HOMOGÊNEOS..... | 33 |
| 2.9.1 - <i>Na-Methylat[®]</i> | 33 |

| | |
|--|-----------|
| 2.9.2 – <i>K-Methylat</i> [®] | 35 |
| 3. ESTADO DA ARTE..... | 39 |
| 3.1 - HISTÓRICO..... | 39 |
| 3.2 - CONTEXTO ATUAL DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL..... | 41 |
| 4. MATERIAIS E MÉTODOS..... | 47 |
| 4.1- MATÉRIA-PRIMA | 47 |
| 4.1.1 - Óleo de algodão | 47 |
| 4.1.2 - Caracterização da matéria-prima..... | 47 |
| 4.2 - APARATO EXPERIMENTAL E PROCEDIMENTO OPERACIONAL | 47 |
| 4.2.1 - Aparato experimental..... | 48 |
| 4.2.2 – Procedimento operacional | 49 |
| 4.3 – ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS | 51 |
| 4.3.1 – Índice de Acidez..... | 51 |
| 4.3.2 – Índice de Saponificação..... | 51 |
| 4.3.3 – Tensão Superficial | 52 |
| 4.3.4 – Teor de Cinzas..... | 52 |
| 4.3.5 – Ácidos Graxos Livres..... | 53 |
| 4.3.6 – Umidade..... | 54 |
| 4.3.7 – Viscosidade..... | 54 |
| 4.3.8 – Ponto de Fulgor..... | 54 |
| 4.3.9 – Poder Calorífico..... | 54 |
| 4.3.10 – Ponto de Névoa e Fluidéz..... | 54 |
| 4.3.11 – Densidade | 54 |
| 4.3.12 – Teor de Enxofre | 55 |
| 4.3.13 – Teor de Glicerina Livre | 55 |
| 4.4 - ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO..... | 55 |
| 4.5 - CROMATOGRAFIA GASOSA | 56 |
| 4.6 – ESTUDO REOLÓGICO | 56 |
| 4.7 – ESTUDO TÉRMICO | 58 |
| 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES | 60 |
| 5.1 – CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO DE ALGODÃO | 60 |
| 5.2 - PROCESSO DE OBTENÇÃO DO BIODIESEL DE ÓLEO DE ALGODÃO | 62 |
| 5.3 – PLANEJAMENTO FATORIAL ESTATÍSTICO..... | 67 |

| | |
|--|------------|
| 5.3.1 – <i>Influência das variáveis de processo – biodiesel metílico de sódio</i> | 67 |
| 5.3.2 – <i>Influência das variáveis de processo – biodiesel metílico de potássio</i> | 72 |
| 5.4 – CROMATOGRAFIA GASOSA | 77 |
| 5.5 – ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO | 79 |
| 5.6 – CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO BODIESEL | 81 |
| 5.7 – ESTUDO TÉRMICO | 82 |
| 5.7.1 – <i>Perfil Termogravimétrico</i> | 82 |
| 5.7.2 – <i>Perfil Calorimétrico</i> | 84 |
| 5.8 – ESTUDO REOLÓGICO | 86 |
| 6. CONCLUSÕES | 91 |
| 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 95 |
| 8. ANEXOS E APÊNDICES | 107 |

ÍNDICE DE FIGURAS

Capítulo 2

| | |
|--|----|
| FIGURA 2.1. PRINCIPAIS OLEAGINOSAS CULTIVADAS NAS DIFERENTES REGIÕES DO BRASIL. FONTE:(BIODIESEL.GOV.BR)..... | 8 |
| FIGURA 2.2. ACÚMULO DE BORRAS NO INTERIOR DO MOTOR E DEPÓSITO DE CARVÃO NO BICO INJETOR, OBSERVADAS COM O USO DE ÓLEO BRUTO DE GIRASSOL. | 9 |
| FIGURA 2.3. REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO | 22 |
| FIGURA 2.4. CURVAS TÍPICAS DOS PRINCIPAIS MÉTODOS TERMOGRAVIMÉTRICOS: (A) DINÂMICO; (B) ISOTÉRMICO E (C) QUASE-ISOTÉRMICO. | 31 |
| FIGURA 2.5. VISCOSIDADE DA SOLUÇÃO DE NA-METHYLAT X TEMPERATURA..... | 34 |
| FIGURA 2.6. PONTO DE BOLHA X CONCENTRAÇÃO DA SOLUÇÃO DE NA-METHYLAT..... | 35 |
| FIGURA 2.7. VISCOSIDADE DO K-METHYLAT A 32% X TEMPERATURA | 37 |
| FIGURA 2.8. DENSIDADE DO K-METHYLAT A 32% X TEMPERATURA | 37 |

Capítulo 4

| | |
|---|----|
| FIGURA 4.1. EQUIPAMENTO PARA REAÇÃO DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL..... | 48 |
| FIGURA 4.2. REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DOS CILINDROS COAXIAIS..... | 57 |
| FIGURA 4.3. REÔMETRO MARS | 58 |

Capítulo 5

| | |
|---|----|
| FIGURA 5.1. ÓLEO DE ALGODÃO | 61 |
| FIGURA 5.2. TRANSESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO DE ALGODÃO..... | 62 |
| FIGURA 5.3. SEPARAÇÃO DA GLICERINA E DO BIODIESEL..... | 63 |
| FIGURA 5.4. BIODIESEL METÁLICO DE ALGODÃO APÓS RETIRAR A GLICERINA..... | 64 |
| FIGURA 5.5. PROCESSO DE LAVAGEM DO BIODIESEL..... | 65 |
| FIGURA 5.6. PROCESSO DE SECAGEM DO BIODIESEL COM SULFATO DE SÓDIO ANIDRO..... | 65 |
| FIGURA 5.7. BIODIESEL METÁLICO DE ÓLEO DE ALGODÃO..... | 66 |
| FIGURA 5.8. FLUXOGRAMA GERAL DA PRODUÇÃO DE BIODIESEL DE ÓLEO DE ALGODÃO..... | 66 |
| FIGURA 5.9. GRÁFICO DE PARETO | 69 |
| FIGURA 5.10. VALORES PREDITOS PELO MODELO VERSUS VALORES OBSERVADOS..... | 70 |
| FIGURA 5.11. RESÍDUOS DOS VALORES DE CONVERSÃO EM BIODIESEL..... | 70 |

| | |
|---|----|
| FIGURA 5.12. SUPERFÍCIE DE RESPOSTA EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA VS CATALISADOR..... | 71 |
| FIGURA 5.13. GRÁFICO DE PARETO | 75 |
| FIGURA 5.14. VALORES PREDITOS PELO MODELO VS OBSERVADOS | 76 |
| FIGURA 5.15. RESÍDUOS DOS VALORES DE CONVERSÃO EM BIODIESEL | 76 |
| FIGURA 5.16 - ESPECTRO DE INFRAVERMELHO DO ÓLEO DE ALGODÃO | 79 |
| FIGURA 5.17 - ESPECTRO INFRAVERMELHO DOS BIODIESEIS METÁLICOS DE SÓDIO E POTÁSSIO .. | 80 |
| FIGURA 5.18 - CURVAS TG/DTG DO ÓLEO DE ALGODÃO, RAZÃO DE AQUECIMENTO DE 10°C/MIN SOB ATMOSFERA DE AR SINTÉTICO | 82 |
| FIGURA 5.19 - CURVAS TG/DTG DO BIODIESEL METÁLICO DE SÓDIO, RAZÃO DE AQUECIMENTO DE 10°C/MIN SOB ATMOSFERA DE AR SINTÉTICO..... | 83 |
| FIGURA 5.20 - CURVAS TG/DTG DO BIODIESEL METÁLICO DE POTÁSSIO, RAZÃO DE AQUECIMENTO DE 10°C/MIN SOB ATMOSFERA DE AR SINTÉTICO..... | 83 |
| FIGURA 5.21 - CURVA DSC DO ÓLEO DE ALGODÃO, RAZÃO DE AQUECIMENTO DE 10°C/MIN SOB ATMOSFERA DE AR SINTÉTICO | 84 |
| FIGURA 5.22 - CURVA DSC DO BIODIESEL METÁLICO DE SÓDIO, RAZÃO DE AQUECIMENTO DE 10°C/MIN SOB ATMOSFERA DE AR SINTÉTICO..... | 85 |
| FIGURA 5.23 - CURVA DSC DO BIODIESEL METÁLICO DE POTÁSSIO, RAZÃO DE AQUECIMENTO DE 10°C/MIN SOB ATMOSFERA DE AR SINTÉTICO..... | 86 |
| FIGURA 5.24 - COMPORTAMENTO REOLÓGICO DO ÓLEO DE ALGODÃO..... | 87 |
| FIGURA 5.25 - COMPORTAMENTO REOLÓGICO DO BIODIESEL METÁLICO DE SÓDIO..... | 88 |
| FIGURA 5.26 - COMPORTAMENTO REOLÓGICO DO BIODIESEL METÁLICO DE POTÁSSIO | 88 |

ÍNDICE DE TABELAS

Capítulo 2

| | |
|--|----|
| TABELA 2.1. CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DO ÓLEO DE ALGODÃO | 13 |
| TABELA 2.2. COMPOSIÇÃO DE ÁCIDOS GRAXOS DO ÓLEO DE ALGODÃO..... | 14 |
| TABELA 2.3. PRODUÇÃO DE ALGODÃO HERBÁCEO | 15 |
| TABELA 2.4. MAIORES PRODUTORES DE ALGODÃO DO BRASIL..... | 15 |
| TABELA 2.5. PRINCIPAIS PRODUTORES DE ALGODÃO DO RN | 16 |
| TABELA 2.6. PRINCIPAIS TÉCNICAS DA ANÁLISE TÉRMICA..... | 27 |
| TABELA 2.7. ESPECIFICAÇÕES DO NA-METHYLAT A 30%..... | 33 |
| TABELA 2.8. PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DO NA-METHYLAT 30%..... | 34 |
| TABELA 2.9. ESPECIFICAÇÕES DO K-METHYLAT A 32%..... | 36 |
| TABELA 2.10. PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DO K-METHYLATE 32%..... | 36 |

Capítulo 3

| | |
|--|----|
| TABELA 3.1. MÉDIA ARITMÉTICA DAS PROPRIEDADES DAS AMOSTRAS | 44 |
|--|----|

Capítulo 4

| | |
|--|----|
| TABELA 4.1. CONDIÇÕES OPERACIONAIS E INTERVALOS DE ESTUDO DAS VARIÁVEIS | 49 |
| TABELA 4.2. PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL UTILIZANDO NA-METHYLAT COMO CATALISADOR. | 50 |
| TABELA 4.3. PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL UTILIZANDO O K-METHYLAT COMO CATALISADOR. | 50 |

Capítulo 5

| | |
|---|----|
| TABELA 5.1. PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DO ÓLEO DE ALGODÃO..... | 60 |
| TABELA 5.2. COMPOSIÇÃO DE ÁCIDOS GRAXOS DO ÓLEO DE ALGODÃO..... | 61 |
| TABELA 5.3. MATRIZ PADRÃO (PLANEJAMENTO FATORIAL 2^3 COM TRIPLICATA NO PONTO CENTRAL)..... | 67 |
| TABELA 5.4. EFEITOS CALCULADOS NO STATÍSTICA 7.0 PARA PLANEJAMENTO FATORIAL 2^3 ... | 68 |
| TABELA 5.5. ANÁLISE DE VARIÂNCIA PARA TRANSESTERIFICAÇÃO DE ÓLEO DE ALGODÃO..... | 72 |

| | |
|--|----|
| TABELA 5.6. MATRIZ PADRÃO (PLANEJAMENTO FATORIAL 2^3 - K-METHYLAT)..... | 73 |
| TABELA 5.7. EFEITOS CALCULADOS NO STATÍSTICA 7.0 PARA PLANEJAMENTO FATORIAL 2^3 ... | 74 |
| TABELA 5.8. ANÁLISE DE VARIÂNCIA PARA TRANSESTERIFICAÇÃO DE ÓLEO DE ALGODÃO | 77 |
| TABELA 5.9. COMPOSIÇÃO DE ÉSTERES DOS BODIESEIS METÁLICOS DE SÓDIO E POTÁSSIO | 78 |
| TABELA 5.10. PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DOS BODIESEIS METÁLICOS DE SÓDIO E POTÁSSIO | 81 |
| TABELA 5.11. VISCOSIDADE DINÂMICA DO ÓLEO E DO BODIESEL | 86 |

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

AGL – Ácido Graxo Livre (%)

ANOVA – Análise de Variância

ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis

DSC – Calorimetria Exploratória Diferencial

DTA – Análise Térmica Diferencial

DTG – Termogravimetria Derivada

EqKOH – equivalente grama do KOH (56 g / mol)

Er. Pdr. – Erro Padrão

Er. Pr – Erro Puro

FHCl – fator de padronização do ácido clorídrico

IA – Índice de acidez

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística

ISK – Índice de Saponificação

IV – Infravermelho

NHCl – normalidade do HCl

OGR – Óleos e Gorduras Residuais

P_A – peso da amostra em gramas

PNPB – Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel

PROALCOOL – Programa Nacional do Álcool

RM – Razão Molar

T – Temperatura (°C)

t- Tempo de reação (min.)

TG – Termogravimetria

TGL- Teor de Glicerina Livre (%)

W – Teor de Cinzas (%)

VA – volume (cm³) de HCl (0,5 N) gasto na titulação da amostra

VB – volume (cm³) de HCl (0,5 N) gasto na titulação do branco

X – Conversão (%)

% cat – Percentual de catalisador

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO GERAL

1. Introdução geral

1.1 – Considerações Preliminares

Desde a crise energética que o mundo viveu nos anos 70, provocada pelo desabastecimento e aumentos expressivos nos preços do petróleo que o mundo inteiro voltou as suas atenções para o interesse em combustíveis alternativos (KNOTHE et al., 2006 apud GANDOLFI; ARROYO, 2007). A partir dessa crise, ficou evidente a necessidade em se obter energia através de fontes alternativas, e desde então pesquisas são realizadas no mundo inteiro visando diminuir a dependência do petróleo e seus derivados ou substituí-lo totalmente, já que esta fonte energética apresenta relativa escassez e existe a possibilidade de esgotamento no futuro (QUINTELA et al., 2007).

Nessa crise, países em desenvolvimento como o Brasil foram severamente afetados. O governo brasileiro tentou então diminuir os impactos dessa crise com a implantação do Programa Nacional do Álcool, mais conhecido como PROALCOOL, mas não foi suficiente, visto que veículos de grande porte tais como os utilizados no transporte público e de cargas pesadas bem como máquinas industriais utilizam óleo diesel. Diante disso, os óleos vegetais foram cogitados como uma alternativa para substituir o diesel de origem fóssil, e daí então que no início da década de 1980 foi proposta a utilização dos óleos vegetais como uma alternativa renovável de combustível para competir com o óleo diesel.

A utilização de óleos vegetais para fins energéticos encontrava dificuldades devido a sua elevada viscosidade e baixo poder de ignição, visto que tais propriedades são essenciais para o bom funcionamento de um motor ciclo diesel, desde que estejam dentro de limites adequados. A viscosidade é a razão principal pela qual os óleos vegetais sejam transesterificados a biodiesel, pois a utilização direta desses óleos causaria sérios problemas ao motor devido à polimerização dos triglicerídeos, levando a carbonização na câmara de injeção e à formação de depósitos. Entretanto, de acordo com Albuquerque (2006), os óleos vegetais têm sido bastante aceitos e utilizados na obtenção de biodiesel, principalmente diante de tantas vantagens tais como a de ser um líquido natural, renovável, de alto valor energético, baixo teor de enxofre, baixo teor de aromáticos e ser biodegradável (FRANGRUI e HANNA,1999). Os produtos obtidos de uma transesterificação de um óleo com monoálcoois, mais especificamente metanol e etanol, são monoésteres metílicos ou etílicos dos ácidos graxos correspondentes e glicerina como co-produto. Estes monoésteres têm peso molecular

bastante similar ao diesel e segundo Ramos (2000), tal similaridade se estende às propriedades físico-químicas, o que suscitou a utilização desses ésteres em substituição ao diesel ao invés do óleo vegetal “in natura”.

Aliado a tudo isto e a crescente demanda por energia, se encontra a consciência ambiental. Os impactos ambientais causados pela emissão de poluentes vêm crescendo a cada ano e trazendo sérios danos ao nosso meio. O desequilíbrio ambiental causado pela emissão de carbono e de seus derivados óxidos é gritante, podendo ser destacado o aquecimento global. Segundo o relatório do Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas a temperatura média do planeta subirá de 1,8 a 4 °C até 2100. Tal aquecimento se deve em 90% às emissões de CO₂ derivados de combustíveis fósseis (ROCHA et al., 2007).

Segundo Nascimento et al. (2007), no Brasil, o petróleo e seus derivados correspondem a 39,7 % da matriz energética nacional, sendo o diesel o derivado mais consumido, principalmente na alimentação de máquinas industriais e nos transportes. Diante desse quadro, surge o biodiesel como uma fonte renovável de energia e bastante promissora. Pode ser definido, segundo a Medida Provisória (MP) 214, Lei do Petróleo de 1997, como um combustível renovável e biodegradável, derivado de óleos vegetais ou gordura animal, que possa substituir parcial ou totalmente o óleo diesel de origem fóssil. O biodiesel apresenta características físico-químicas parecidas com as do diesel mineral e com a vantagem de ser ecologicamente correto e pode ser adicionado como aditivo ou substituir completamente o diesel em motores do ciclo diesel, além de apresentar uma série de vantagens sócio-econômicas e ambientais em relação ao diesel de petróleo, que justificam a sua produção e comercialização.

Pode ser obtido a partir de óleos vegetais ou gordura animal, via transesterificação, em presença de alcoóis de cadeia curta e em presença de catalisador ácido, básico ou enzimático (SCHUCHARDT, 1998). Dentre as matérias-primas mais utilizadas para a produção de biodiesel figuram os óleos de soja e de girassol e alguns tipos de óleos de frituras, como aqueles derivados do processamento industrial de alimentos para refeições industriais. Outros tipos de óleos vegetais também representam alternativas importantes, como os óleos de babaçu, dendê, mamona, coco, oliva e algodão (FERRARI et al., 2005 apud DANTAS, 2006a).

A Caatinga no semi-árido nordestino se constitui no maior bioma de nossa região, riquíssimo em espécies oleaginosas com um potencial comercial extraordinário e ainda pouco explorado (NÓBREGA, 2001). Dentre essas espécies, destacamos o algodão herbáceo

(*Gossypium hisutum*). O algodoeiro é uma planta de clima quente, que não suporta o frio, o período vegetativo varia de cinco a sete meses, conforme a quantidade de calor recebida, e exige verões longos, quentes e bastante úmidos. No Brasil, os estados que mais produzem algodão herbáceo em caroço (IBGE, 2007) são: Mato Grosso, Bahia e Goiás. A semente de algodão, com um teor de óleo em média de 14 a 25 % (BELTRÃO, 1999), tem grande importância, pois além de ser favorável como produtor de óleo, ainda tem como co-produto o linter, suas fibras apresentam boa resistência a esforços de tração e é bastante usado na fabricação de fio em tecelagem, o que elevaria mais ainda o interesse do produtor do campo em cultivá-lo. Tal interesse ressurgiu diante de uma nova perspectiva, pois num passado recente a cultura do algodão foi praticamente abandonada devido à praga do bicudo, o que desestimulou completamente o seu cultivo em nossa região.

Diante dessa nova perspectiva, utilizar o algodão como subsídio energético, surge o desafio de utilizá-lo para produção de biodiesel e comprovar o seu potencial energético, ainda pouco explorado no Nordeste brasileiro. Este trabalho objetivou testar a eficiência da reação de transesterificação do óleo da semente do algodão através de catálise básica utilizando os catalisadores comerciais fabricados pela BASF, que são catalisadores cujas soluções já estão prontas dos hidróxidos de sódio e potássio em álcool metílico e apresentam grande vantagem quando comparados com os catalisadores convencionais, pois já são isentos de água, diminuindo assim a probabilidade de reações paralelas tais como a saponificação, que causa um decréscimo no percentual de conversão do óleo em ésteres.

A motivação em produzir biodiesel e se investir em pesquisas dessa natureza, ou em qualquer outro tipo de fonte renovável de energia, é que está sempre associada com o conceito de desenvolvimento sustentável (PIGHINELLI et al., 2007), produzir energia de forma limpa, renovável, responsável e com benefícios sociais, econômicos e ambientais. No semi-árido nordestino vivem milhões de famílias carentes que poderiam ser beneficiadas através de programas de incentivos à produção de sementes com potencial oleaginoso. O governo do Rio Grande do Norte deu um grande passo com relação a isso através do Programa Estadual de Agroenergia e Agricultura Familiar (www.assecom.rn.gov.br), com o objetivo de fomentar a implantação das culturas oleaginosas pela agricultura familiar, visando à produção do biodiesel e também a sustentabilidade financeira dos produtores. O programa prevê o cultivo de girassol e algodão, podendo num futuro próximo, quem sabe, ser incluída outras culturas.

O Rio Grande do Norte ainda está em fase de consolidação na produção de sementes e posterior produção de biodiesel de algodão. A Petrobras através de uma parceria com a

Federação das Indústrias do RN (FIERN) tem incentivado a distribuição de sementes de algodão. A idéia é produzir biodiesel e ao mesmo tempo recuperar uma cultura local do algodão que já foi sinônimo de crescimento econômico do estado. Em 2007, foram distribuídas 80 toneladas de semente de algodão sob orientação técnica da EMATER que organizou os produtores em associações e realizou a capacitação, seguindo um pacote desenvolvido pela Embrapa.

A produção será vendida às indústrias para extração da pluma que, em seguida, venderão a semente para uso em plantas de biodiesel. A iniciativa privada também está investindo na produção de biodiesel no Rio Grande Norte através de incentivos à produção de sementes por parte dos agricultores bem como a construção de uma usina no município de Alto do Rodrigues e com início das operações em 2008, atingindo uma produção mensal de sete milhões de litros, sendo ampliada para 15 milhões até 2010, abastecendo o mercado interno e exportando o excedente da produção.

1.2 - Objetivos

1.2.1 - Objetivo geral

Com o propósito de ampliar o conhecimento científico com relação à produção de biodiesel no Brasil, o presente trabalho tem como objetivo principal obter e caracterizar o biodiesel, a partir do óleo de algodão semi-refinado, além de avaliar a eficiência dos catalisadores comerciais K-Methylat[®] e Na-Methylat[®] bem como o comportamento das variáveis de processo na conversão e analisar a qualidade do produto obtido.

1.2.2 - Objetivos específicos

- Caracterizar o óleo de algodão utilizado como matéria-prima;
- Montar o aparato experimental e realizar testes preliminares;
- Sintetizar o biodiesel de algodão via rota metálica utilizando os catalisadores comerciais de sódio (Na-Methylat[®]) e de potássio (K-Methylat[®]);
- Avaliar o grau de conversão do biodiesel através de cromatografia gasosa;
- Avaliar a influência da temperatura, razão molar óleo/álcool, percentual e tipo de catalisador no rendimento do biodiesel utilizando planejamento experimental 2³ com ponto central em triplicata;
- Caracterizar o biodiesel através de espectroscopia na região do infravermelho;

- Caracterizar o biodiesel obtido pela rota metílica através das normas da ANP;
- Avaliar o perfil de decomposição térmica do biodiesel através de curvas termogravimétricas e calorimétricas;
- Realizar o estudo reológico do biodiesel obtido a partir dos catalisadores Na-methylat[®] e K-Methylat[®].

O presente trabalho encontra-se dividido em sete capítulos. O capítulo 1 aborda algumas considerações iniciais e apresenta os objetivos do trabalho. No capítulo 2 se encontram apresentados os aspectos teóricos para a compreensão do processo de produção de biodiesel, destacando ainda as diversas rotas existentes. O capítulo 3 traz o Estado da Arte para a produção de biodiesel, destacando-se a sua situação no Brasil e em nível internacional.

No capítulo 4 encontram-se descritas as metodologias empregadas no preparo das amostras, no procedimento de operação experimental, na determinação da composição do óleo, bem como as metodologias adotadas para os métodos de análise de biodiesel.

O capítulo 5 apresenta os resultados obtidos para o processo em estudo. São apresentados os resultados referentes às análises físico-químicas do óleo e do biodiesel, estes últimos sendo comparados com as normas adotadas pela Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). Também são apresentados os resultados do planejamento experimental em relação às condições operacionais, sendo apresentada a influência dessas condições na conversão dos ácidos graxos em ésteres metílicos, além da análise de variância. Este capítulo ainda traz o estudo do comportamento térmico e reológico, além da espectroscopia na região do infravermelho.

No capítulo 6 encontram-se as conclusões, destacando-se as melhores condições operacionais observadas para a produção de biodiesel do óleo de algodão para ambos os catalisadores, e uma avaliação com relação à qualidade do biodiesel para cada caso.

Os capítulos 7 e 8 encerram o trabalho, trazendo respectivamente, a bibliografia consultada e os anexos com algumas informações complementares.

CAPÍTULO 2

ASPECTOS TEÓRICOS

2. Aspectos teóricos

2.1 - Matéria Prima: Fonte Alternativa de Combustível

2.1.1 – Óleos Vegetais

De um modo geral, óleos podem ser definidos como uma mistura de ácidos graxos que à temperatura ambiente se apresenta na forma líquida, ao contrário das gorduras vegetais que se apresentam no estado sólido sob as mesmas condições. Tais ácidos graxos são constituídos por ácidos carboxílicos com uma cadeia carbônica que pode ser saturada ou insaturada e contendo de 4 a 30 átomos de carbono.

O Brasil por ser um país de dimensões continentais, possui uma grande variedade de oleaginosas que se adaptam às diferentes condições edafoclimáticas de cada uma das cinco regiões do país (Figura 2.1).



Figura 2.1. Principais oleaginosas cultivadas nas diferentes regiões do Brasil.

Fonte:(biodiesel.gov.br)

As oleaginosas que poderiam se constituir em matéria-prima para a produção de biodiesel no Brasil são: o grão de amendoim, polpa do dendê, amêndoa do coco de dendê, Ricardo Henrique Rocha de Carvalho, março /2009.

amêndoa do coco da praia, caroço do algodão, amêndoa do coco de babaçu, semente de girassol, mamona, semente de colza, semente de maracujá, polpa de abacate, caroço de oiticica, semente de linhaça, semente de tomate, óleo de faveleira, entre muitos outros vegetais em forma de sementes, amêndoas ou polpas.

Os óleos vegetais têm sido priorizados por se constituírem em uma alternativa para a geração descentralizada de energia, atuando como forte apelo social em detrimento à agricultura familiar, criando melhores condições de vida (infra-estrutura) em regiões carentes tais como o semi-árido e sertão nordestino, valorizando potencialidades regionais e oferecendo alternativas aos problemas econômicos e sócio-ambientais de difícil solução (KUCEK e RAMOS, 2003).

No entanto, a utilização de óleos vegetais “in natura” como combustíveis alternativos em motores de ciclo diesel convencional gera uma série de problemas, como apresentado na Figura 2.2, cuja gravidade varia com o tipo de óleo e as condições climáticas local. A eficiência de injeção, de atomização e de combustão de óleos vegetais é bastante diferente quando comparada ao diesel de petróleo. A alta viscosidade de óleos vegetais interfere no processo de injeção e prejudica a atomização (SILVA, 2004).



Figura 2.2. Acúmulo de borras no interior do motor e depósito de carvão no bico injetor, observadas com o uso de óleo bruto de girassol.

Fonte: Centro APTA de Engenharia e Automação

2.1.2 – Gordura Animal

Gorduras de animais possuem estruturas químicas semelhantes as dos óleos vegetais, com a diferença de se apresentarem no estado sólido à temperatura ambiente e também podem ser transformadas em biodiesel. Constituem exemplos de gorduras de animais, possíveis de serem transformados em biodiesel, o sebo bovino, os óleos de peixes, o óleo de mocotó, a banha de porco, gordura de frango, dentre outras. Gordura de frango, por exemplo, é uma matéria-prima de excelente qualidade para produção de biodiesel, pois a gordura abdominal varia de 1 a 1,8 % do peso do frango e sua pele atinge até 1,5% de gordura em relação ao seu peso (RODRIGUES et al., 2005).

2.1.3 – Óleos e Gorduras Residuais (OGR's)

A utilização de resíduos de óleo de soja e gorduras vegetais hidrogenadas oriundos de frituras - OGR como matéria-prima para o biodiesel tem sido bastante estudada e sua viabilidade técnica comprovada (MENDES et al., 1989; COSTA NETO; ROSSI, 2000; RABELO, 2001 apud HOCEVAR, 2005), sendo este material coletado em estabelecimentos comerciais e industriais do país que fazem uso da fritura por imersão utilizando óleos vegetais, gorduras animais ou vegetais para transferir calor de forma rápida para produção de alimentos em processos a temperaturas elevadas (HOCEVAR, 2005).

De acordo com Maciel et al. (2005), produzir biodiesel a partir de óleos e gorduras residuais evita o descarte desses produtos diretamente no esgoto, o que diminui em grande parte a população de insetos pela diminuição de uma de suas fontes alimentares, reduz as despesas municipais na manutenção das redes de esgotos devido a entupimentos e também facilita o tratamento dos efluentes. Segundo o mesmo autor, a produção de biodiesel utilizando-se OGR's pode ainda ser um agente no controle da saúde pública, pois através da determinação do índice de peróxido do óleo residual é possível identificar a qualidade dos alimentos fornecidos pelos restaurantes e similares.

2.2 - Algodão

2.2.1 – Histórico

As primeiras referências históricas do algodão vêm de muitos séculos antes de Cristo. Em escavações arqueológicas nas ruínas de Mohenjo-Daro, no Paquistão, onde se encontraram vestígios de tela e cordão de algodão com mais de 5.000 anos. Na América,

vestígios encontrados no litoral norte do Peru evidenciam que povos milenares daquela região já manipulavam o algodão, há 4.500 anos. Com os Incas, o artesanato têxtil atingiu culminância, pois amostras de tecidos de algodão por eles deixadas, maravilham pela beleza, perfeição e combinação de cores. No Brasil, pouco se sabe sobre a pré-história dessa malvacea. Pela época do descobrimento do nosso país, os indígenas já cultivavam o algodão e convertiam-no em fios e tecidos (PASSOS, 1977).

2.2.2 – Cultura do algodão

A cultura do algodão (*Gossypium hirsutum L.*) é uma das mais importantes em valor econômico no grupo das fibras pelo seu volume e valor da produção. Seu cultivo também tem importância social pelo número de empregos diretos e indiretos. Diversas características são importantes na cultura do algodão como sua época de produção que se configura no período de estiagem no Nordeste, onde esse é enfrentado com dificuldades de alimento, água e outros fatores básicos de manutenção da Agricultura Familiar, logo a produção do algodão surge como um suporte financeiro, já que o produto é totalmente vendido (JÚNIOR WANDERLEY et al., 2006).

Atualmente são cultivados no mundo dois tipos diferentes de algodão: o arbóreo e o herbáceo. O algodão arbóreo é aquele que parece uma árvore mediana, de cultivo permanente. Já a espécie herbácea (*Gossypium hirsutum L.r. latifolium Hutch*) é um arbusto de cultivo anual, uma entre as 50 espécies já classificadas e descritas do gênero *Gossypim*. Das 50 espécies classificadas, 17 são endêmicas da Austrália, seis do Havaí, e uma no Nordeste brasileiro. Cerca de 90% das fibras de algodão comercializadas no mundo são provenientes da espécie *Gossypium hirsutum*. Abaixo segue a taxonomia do algodão (www.algodao.agr.br):

- Divisão: Embriophita sifanogamae
- Subdivisão: Fanerogamae ou spermatophita
- Filo: Angiospermae
- Classe: Dicotyledoneae
- Subclasse: Archichlamidae
- Ordem: Malvales
- Família: Malvaceae
- Tribo: Hibisceae
- Gênero: *Gossypium*
- Espécie: *Gossypium hirsutum*

- Raça: *G. hirsutum latifolium*

2.2.3 – Morfofisiologia

O algodoeiro herbáceo (*Gossypium hirsutum L. latifolium Hutch.*) e seus híbridos inter-raciais, são plantas de elevada complexidade morfofisiológica, possuindo estrutura organográfica singular, com pelo menos dois tipos de ramo: simpodiais ou frutíferos e monopodiais ou vegetativos, dois tipos de folha ou macrófilos, frutíferas e vegetativas, flores completas com um terceiro verticilo floral extra, formado pelas brácteas, várias glândulas de secreção (nectários), florais, extraflorais e foliares, folhas sem bainha, dois tipos de glândula, sendo uma interna, que contém gossipol e pelo menos dois hipnoblastos na base de cada trofófilo (LAGIÈRE, 1969, PASSOS, 1977, PARRY, 1982 e MAUNEY, 1984 apud BELTRÃO e SOUZA, 2000).

Do ponto de vista morfológico e da organogênese, existem quatro correlações morfológicas importantes para o entendimento da arquitetura da planta do algodoeiro: o meristema apical, que origina quatro órgãos: folhas, caules, raízes e flores; há três tipos de folha: cotiledonares, prófilos e folhas verdadeiras (frutíferas e vegetativas). Uma axila de cada cotilédone, prófilo ou folha verdadeira, apenas um ramo com meristema apical se desenvolve e a diferença fundamental entre um ramo vegetativo e um frutífero é que neste último o meristema apical, após originar o prófilo e uma folha verdadeira, termina em uma flor, enquanto o ramo vegetativo continua produzindo folhas, até que algum estresse cause a paralisação do crescimento (MAUNEY, 1984).

2.2.4 – Semente

A semente, coberta com línter e rica em óleo, de acordo com Queiroga et al. (2003) possui um teor de óleo de 25,25%, chegando até 33,76% aos 12 meses de armazenamento. A semente ou caroço, por se tratar de um subproduto do algodão, nunca foi considerado de muita importância para a pesquisa, o que vem mudando aos poucos dada à preocupação tecnológica com esse produto, se constituindo numa importante matéria-prima para a indústria de óleos comestíveis e do farelo e torta utilizados como complementação de rações balanceadas (TOMAZ et al., 1998) bem como na produção de biodiesel. A qualidade do óleo depende da variedade, das condições edafoclimáticas e do estado final de maturação da semente (SOUZA, 1969; CHERRY e LEFFLER, 1984).

2.2.5 - Óleo de algodão

É o óleo vegetal comestível mais antigo produzido industrialmente no Brasil, sendo extraído das sementes de algodão (*Gossypium herbaceum*), seguido do refino. Entre os subprodutos produzidos pelo algodão destaca-se o óleo, cuja composição, em termos percentuais, varia em função das condições de cultivo e, principalmente entre as cultivares (BAILEY et al., 1966). Segundo Marquié e Hequet (1994); Queiroga et al. (2003), o óleo produzido pelo algodoeiro é concentrado em suas sementes e figura entre os sete mais importantes do mundo, com produção anual de 3,6 milhões de toneladas.

O óleo de algodão contém uma mistura de ácidos graxos saturados e insaturados, sendo seu principal componente o ácido linoléico. O óleo de algodão tem várias aplicações como: cosmético, farmacêutico, domissanitário, iluminação, lubrificação, biscoitos, chocolates, sabões, graxas e na produção de biodiesel. Tem grande aceitação comercial como óleo refinado alimentício, margarinas e ração animal (NASCIMENTO, 2007). É possível observar nas Tabelas 2.1 e 2.2 as principais características físico-químicas e a composição do óleo de algodão:

Tabela 2.1. Características físico-químicas do óleo de algodão

| ÍNDICES | UNIDADES | VALORES DE REFERÊNCIA |
|---------------------------|-------------------------|-----------------------|
| Peso Específico (25°C) | g/cm ³ | 0,915 - 0,923 |
| Índice de Refração (40°C) | - | 1,458 - 1,466 |
| Índice de Iodo | g I ₂ / 100g | 99 - 119 |
| Índice de Saponificação | mg KOH/g | 189 - 198 |
| Matéria Insaponificável | % | < 1,5 |
| Acidez, óleo refinado | g ácido oléico/100g | < 0,3 |
| Índice de Peróxido | meq/kg | < 10,0 |

Fonte: RDC No482, de 23/09/1999, da Agência Nacional da Vigilância Sanitária – ANVISA (www.anvisa.gov.br).

Tabela 2.2. Composição de ácidos graxos do óleo de algodão

| ÁCIDOS GRAXOS | ESTRUTURA | VALORES DE REFERÊNCIA (%) |
|----------------------------|-----------|---------------------------|
| Ácido Mirístico | C14:0 | 0,4 - 2,0 |
| Ácido Palmítico | C16:0 | 17,0 - 31,0 |
| Ácido Palmitoleico | C16:1 | 0,5 - 2,0 |
| Ácido Esteárico | C18:0 | 1,0 - 4,0 |
| Ácido Oleico (Ômega 9) | C18:1 | 13,0 - 44,0 |
| Ácido Linoleico (Ômega 6) | C18:2 | 33,0 - 59,0 |
| Ácido Linolênico (Ômega 3) | C18:3 | 0,1 - 2,1 |
| Ácido Araquídico | C20:0 | < 0,7 |
| Ácido Eicosenoico | C20:1 | < 0,5 |
| Ácido Behênico | C22:0 | < 0,5 |
| Ácido Erúcico | C22:1 | < 0,5 |
| Ácido Lignocérico | C24:0 | < 0,5 |

Fonte: RDC No482, de 23/09/1999, da Agência Nacional da Vigilância Sanitária - ANVISA.

2.2.6– Cultura do algodão no Brasil

A produção de algodão herbáceo em caroço no Brasil está prevista, segundo o IBGE, para fechar 2008 em 4 milhões de toneladas contra 3,6 milhões de toneladas para 2009, de acordo com o primeiro prognóstico da produção de algodão em caroço para a próxima safra, havendo assim uma redução de 10,7 %. Este decréscimo da produção se deve basicamente, à retração da área cultivada como consequência do desestímulo dos produtores em cultivarem o produto em face dos altos preços dos insumos e também da queda das cotações das plumas. A Tabela 2.3 mostra a produção de algodão herbáceo no Rio Grande do Norte, Nordeste e Brasil no período de 2000 a 2007.

Tabela 2.3. Produção de algodão herbáceo

| Ano | Quantidade Produzida (Ton.) | | |
|------|-----------------------------|-------------|------------|
| | RN | Nordeste | Brasil |
| 2000 | 14.318 | 244. 201 | 2. 007.102 |
| 2001 | 4.395 | 206. 570 | 2. 643.524 |
| 2002 | 11.741 | 235. 577 | 2. 166.014 |
| 2003 | 11.322 | 325. 865 | 2. 199.268 |
| 2004 | 13.047 | 788. 272 | 3. 798.480 |
| 2005 | 9.229 | 892. 546 | 3. 666.160 |
| 2006 | 8.729 | 885. 996 | 2. 898.721 |
| 2007 | 3.626 | 1. 186. 428 | 4. 094.410 |

Fonte: IBGE – www.ibge.gov.br

No Brasil, os maiores produtores de algodão herbáceo em caroço são o Mato Grosso e a Bahia, sendo a região Centro-Oeste a maior produtora seguida da região Nordeste. O estado do Rio Grande do Norte é apenas o quinto maior produtor do Nordeste, com uma produção muito singela quando comparada com a da Bahia, por exemplo, que detém 95% da produção nordestina. Na Tabela 2.4 são apresentados os maiores produtores de algodão do Brasil em 2007.

Tabela 2.4. Maiores produtores de algodão do Brasil

| Estado | Quantidade Produzida (Ton.) |
|--------------------|-----------------------------|
| Mato Grosso | 2. 204. 457 |
| Bahia | 1. 125. 240 |
| Goiás | 296. 553 |
| Mato Grosso do sul | 183. 216 |
| São Paulo | 104. 910 |
| Minas Gerais | 89. 649 |
| Piauí | 27. 521 |

Fonte: IBGE – www.ibge.gov.br

No Rio Grande do Norte, os maiores produtores se encontram na mesorregião do oeste-potiguar com aproximadamente 73% da produção de algodão herbáceo em caroço,

sendo o município do Apodi o principal produtor. É possível observar na Tabela 2.5 os principais municípios produtores de algodão no RN na safra 2007.

Tabela 2.5. Principais produtores de algodão do RN

| Município | Quantidade Produzida (Ton.) |
|-------------------|------------------------------------|
| Apodi | 2.007 |
| Alto do Rodrigues | 996 |
| Baraúna | 715 |
| Mossoró | 500 |
| Ipanguaçu | 478 |
| Umarizal | 420 |
| João Câmara | 300 |

Fonte: IBGE – www.ibge.gov.br

2.3 – Biodiesel

Biodiesel é um combustível biodegradável derivado de fontes renováveis, que pode ser obtido por diferentes processos tais como o craqueamento, a esterificação ou pela transesterificação. Pode ser produzido a partir de gorduras animais ou de óleos vegetais, existindo dezenas de espécies vegetais no Brasil que podem ser utilizadas, tais como mamona, dendê (palma), girassol, babaçu, amendoim, pinhão manso, soja, faveleira, algodão dentre outras.

É definido segundo a Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005, como um biocombustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão ou, conforme regulamento, para geração de outro tipo de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustíveis de origem fóssil. Esta lei especifica todas as regras de produção e comercialização do biodiesel no Brasil.

Nos EUA o biodiesel é definido como um mono-alquil-éster derivado de óleo vegetal ou gordura animal conforme especificação ASTM D6751 para uso em motores diesel; refere-se ao combustível puro ou misturado com diesel, denotado “BXX”, em que o XX representa a percentagem de biodiesel na mistura (por exemplo, B20 é 20 % biodiesel e 80% diesel). A “American Society for Testing and Materials (ASTM)” especifica os limites mínimos para as características físico-químicas do biodiesel. As normas de combustível delimitam os valores mínimos aceitáveis; para o diesel, a norma ASTM é a D795. Em dezembro de 2001 a ASTM

aprovou a norma para o biodiesel, a qual cobre o biodiesel puro, B100. A responsabilidade pela especificação do biodiesel no Brasil é da Agência Nacional do Petróleo. O regulamento técnico nº 01/2008 relata a especificação técnica do biodiesel puro a ser adicionado ao óleo diesel fóssil.

O biodiesel apresenta todas as características necessárias para substituir o óleo diesel, com a vantagem de ser virtualmente livre de enxofre e de compostos orgânicos nocivos ao ser humano bem como o fato de ser adaptável ao motor de ciclo diesel sem que sejam necessárias alterações no mesmo, como no caso de outros combustíveis limpos tais como biogás ou gás natural, que requerem tal adaptação. A combustão de biodiesel pode dispensar esta adaptação, configurando-se em uma alternativa técnica capaz de atender a frota movida a diesel (MEIRELLES, 2003). Além de ser uma fonte de energia renovável, é biodegradável e não tóxico (LUE et al., 2001, BAGLEY et al., 1998, apud DANTAS, 2006b), possibilita uma expressiva capacidade de redução da emissão de matéria particulada e gases poluentes causadores do efeito estufa.

Seu caráter renovável está apoiado no fato de serem suas matérias primas oriundas de práticas agrícolas, ou seja, da produção de biomassa, de fontes renováveis, ao contrário dos derivados de petróleo. Por outro lado, todo o gás carbônico emitido na queima do combustível é capturado pelas plantas, fazendo com que sua produção seja segura, não causando riscos ao meio ambiente e diminuindo os danos do efeito estufa.

A fonte para a produção do biodiesel pode ser escolhida de acordo com a disponibilidade em cada região ou país. Qualquer fonte de ácido graxo pode ser em princípio usada na síntese de biodiesel. Em relação ao álcool a ser utilizado, geralmente se trabalha com metanol e etanol, devido às propriedades físicas, polaridade e por possuírem curta cadeia carbônica, apresentando maiores rendimentos na reação de transesterificação.

O óleo diesel é composto por longas cadeias de hidrocarbonetos variando de C10-C22 carbonos. Alguns ésteres de óleos vegetais apresentam características muito próximas às do diesel quando submetidos a um processo de transesterificação (GOLDEMBERG, 2003).

O biodiesel é um substituto natural do diesel de origem fóssil e é quimicamente definido como éster monoalquílico de ácidos graxos derivados de lipídeos de ocorrência natural e pode ser obtido através da reação de triacilgliceróis com metanol ou etanol na presença de um catalisador ácido ou básico e tendo a glicerina como co-produto (RAMOS e ZAGONEL, 2001).

Através da produção de biodiesel é possível gerar mais empregos no setor primário, gerando renda para o homem do campo e evitando assim o fluxo migratório para os grandes centros bem como os processos de favelização das grandes cidades, o que só confirma o caráter social do biodiesel. É também considerado um excelente lubrificante, pois o mesmo pode aumentar a vida útil do motor de veículos.

O biodiesel é facilmente produzido e armazenado. Devido ao pequeno risco de explosão, é facilmente transportado. Além disso, no processo da transesterificação resulta como subproduto a glicerina (SCHUCHARDT et al., 1998; ENCINAR et al., 1999 e ENCINAR et al., 2002), sendo seu aproveitamento outro aspecto importante na viabilização do processo da produção do biodiesel, fazendo com que ele se torne competitivo no mercado de combustíveis (FERRARI et al., 2005). Por outro lado, a glicerina pode ser utilizada na indústria de cosméticos na forma de sabonetes, cremes, xampus, hidratantes e produtos de limpeza, dentre outros.

Depois de se extrair o óleo das plantas oleaginosas, resta a fração protéica, uma espécie de “bagaço” (detrito sólido). Este material não precisa ser descartado, podendo ser utilizado como alimento, ração animal, adubo orgânico na agricultura ou como combustível para caldeiras em vários tipos de indústrias. Outro detalhe importante deste circuito biodinâmico é que o gás carbônico produzido com a queima do biodiesel durante a sua utilização nos motores é recuperado pela fotossíntese da próxima safra das oleaginosas cultivadas, completando a reciclagem da natureza e de aproveitamento máximo dos recursos energéticos (<http://www.ecoviagem.com.br>).

2.3.1 - Propriedades Físico-Químicas

Segundo Parente (2003), várias são as propriedades físicas e químicas importantes para se avaliar a qualidade de um biodiesel. Dentre outras, o mesmo destaca:

Viscosidade e densidade

São propriedades fluidodinâmicas de um combustível, importantes no que diz respeito ao funcionamento de motores de injeção por compressão (motores diesel). Tais propriedades exercem grande influência na circulação e injeção do combustível e de acordo com Froehner et al. (2006) também podem ser utilizadas para avaliar a qualidade e a pureza dos produtos obtidos da transesterificação de óleos vegetais.

Tensão superficial

Propriedade física relacionada com o poder de lubrificação de uma substância. Destaca-se como uma importante propriedade, visto que, ainda segundo Parente (2003), diferentemente dos motores movidos a gasolina, os motores a óleo diesel exigem que o combustível tenha propriedades de lubrificação, especialmente, em razão do funcionamento da bomba, exigindo que o líquido que escoar lubrifique adequadamente as suas peças em movimento.

Ponto de Névoa e Fluides

O ponto de névoa é a temperatura em que o líquido, por refrigeração, começa a ficar turvo, e o ponto de fluides é a temperatura em que o líquido não mais escoar livremente, variam segundo a matéria-prima que lhe deu origem, e ainda, ao álcool utilizado na reação de transesterificação. Quanto maior a cadeia hidrocarbônica da molécula, maior o número de cetano e a lubrificidade do combustível. Porém, maior o ponto de névoa e o ponto de entupimento. Assim, moléculas exageradamente grandes (ésteres alquílicos do ácido erúico, araquidônico ou eicosanóico) devido ao processo de preaquecimento tornam o combustível de uso difícil em regiões com temperaturas baixas.

Teor de Enxofre

De acordo com Zucchini et al. (2003), o teor de enxofre é uma característica extremamente importante para os produtos de petróleo, relacionada com sua reatividade, corrosividade, capacidade de lubrificação, potencial poluidor, entre outras. Óleos vegetais e gorduras de animais não possuem enxofre, assim o biodiesel proveniente de óleos vegetais é completamente isento desse elemento, sendo este o responsável por causar problemas de corrosão em partes metálicas de veículos e pela emissão de gases poluentes além de ser o principal responsável pela formação da chuva ácida (ARAÚJO et al, 2007).

Ponto de Fulgor

De acordo com Melo et al. (2007c), o ponto de fulgor determina a menor temperatura na qual o combustível, ao ser aquecido pela aplicação de uma chama sob condições

controladas, libera vapores em quantidade suficiente para formar uma mistura inflamável. O ponto de fulgor do biodiesel, se completamente isento de metanol ou etanol, é superior à temperatura ambiente, significando que o combustível não é inflamável nas condições normais onde ele é transportado, manuseado e armazenado, servindo inclusive para ser utilizado em embarcações.

Poder Calorífico

Jara (1989) define poder calorífico como sendo a quantidade de energia na forma de calor liberada pela combustão de uma unidade de massa. Segundo Briane e Doat (1985), o poder calorífico é expresso no Sistema Internacional em joules por grama ou quilo joules por quilograma, mas pode ser expresso em calorias por grama ou quilocalorias por quilograma.

Índice de Cetano

Segundo Maldini (2005), combustíveis com alto teor de parafinas apresentam elevado número de cetano, enquanto produtos ricos em hidrocarbonetos aromáticos apresentam baixo número de cetano. Combustíveis com teor aromático alto, usualmente têm número de cetano baixo. O índice de cetano está diretamente ligado ao número de cetano, e refere-se à qualidade de ignição do óleo diesel. Baixos índices de cetano acarretam dificuldade na partida do motor a frio e depósito nos pistões, além de permitir o aparecimento de fumaça branca na exaustão devido à combustão incompleta, mau funcionamento do motor, etc. Parente (2003) afirma que o índice de cetano médio do biodiesel é 60, enquanto para o óleo diesel mineral a cetanagem se encontra numa faixa entre 48 a 52. Quanto às insaturações, quanto menor o número de insaturações (duplas ligações) nas moléculas, maior o número de cetano do combustível, ocasionando uma melhor "qualidade à combustão"

Por outro lado, um aumento no número de cetano ocasiona também um aumento no ponto de névoa e de entupimento (maior sensibilidade aos climas frios). Por outro lado, um elevado número de insaturações torna as moléculas menos estáveis quimicamente. Isso pode provocar inconvenientes devido a oxidações, degradações e polimerizações do combustível (ocasionando um menor número de cetano ou formação de resíduos sólidos), se inadequadamente armazenado ou transportado.

2.3.2 – Especificação de utilização do biodiesel

Em complemento ao cumprimento das especificações de utilização do biodiesel, outras propriedades também se tornam importantes, como: Água e sedimentos, cinzas, glicerina total e livre, acidez, etc.

De modo geral, a diversidade de matérias primas, processos e usos para o biodiesel é uma grande vantagem, mas traz consigo a responsabilidade de analisar, adequadamente, parâmetros (custo total envolvido na produção da matéria prima, emissões no ciclo de vida, possibilidades de geração de emprego, disponibilidades de área e mão de obra adequada) que variam muito dependendo da escolha feita. Um destes parâmetros de grande importância é a especificação do combustível que é fundamental para sua adequada introdução no mercado, devendo compatibilizar e harmonizar interesses muitas vezes contraditórios entre produtores do combustível, fabricantes de motores e de sistemas associados e órgãos ambientais, dentro de limitantes tecnológicos e condicionantes econômicos (MARVULLE et al. 2004).

Na Europa as normas padrões do uso de biodiesel são estabelecidas pelas Normas DIN14214, enquanto que nos EUA, são utilizadas as normas ASTM D-6571. No Brasil, ainda persiste uma discussão em relação às normas a serem utilizadas. A ANP estabelece alguns parâmetros de utilização do biodiesel B100.

De forma preliminar, a ANP estabelece através de regulamento técnico nº 01 de 2008, as normas constantes como parâmetros básicos para especificação do biodiesel no Brasil (Anexo I).

Ainda segundo Marvulle et al. (2004), basicamente foi adotada uma especificação similar à americana e à européia, entretanto deixando como parâmetros livres, para serem anotados, tais como o Índice de iodo (indicador do número de ligações duplas e portanto do nível de insaturação do biodiesel). Isto visa não criar obstáculos à utilização de algumas matérias primas, como a soja e girassol (alto teor de ácido linoléico, poliinsaturado e, portanto com alto número de iodo). A especificação européia determina expressamente o uso de metanol para produção de biodiesel, contudo a especificação brasileira, como a americana, não restringe o uso de álcool etílico. O ponto essencial é que a mistura de biodiesel com diesel atenda a especificação do diesel, principalmente quanto às exigências do sistema de injeção, do motor, do sistema de filtragem e de exaustão. Esta especificação deve necessariamente ser objeto de avaliações e discussões com o avanço do conhecimento sobre biodiesel no país, visando estabelecer uma especificação nacional para uso comercial.

2.4 - Processo de Produção de Biodiesel

O biodiesel pode ser obtido seguindo duas rotas: a metflica ou a etflica. A tecnologia de produção do biodiesel por via metflica está consolidada, enquanto a via etflica ainda está em fase de consolidação, principalmente devido à abundância de etanol no Brasil. De qualquer forma, o processo de produção de biodiesel partindo de uma matéria-prima graxa qualquer, de acordo com Parente (2003), envolve as etapas operacionais descritas a seguir.

Preparação de Matéria – Prima

Os procedimentos concernentes à preparação da matéria-prima para a sua conversão em biodiesel visam criar as melhores condições para a efetivação da reação de transesterificação, com a máxima taxa de conversão.

Em princípio, se faz necessário que a matéria-prima tenha o mínimo de umidade e de acidez, o que é possível submetendo-a a um processo de neutralização, através de uma lavagem com uma solução alcalina de hidróxido de sódio ou de potássio, seguida de uma operação de secagem ou desumidificação. As especificidades do tratamento dependem da natureza e condições da matéria graxa empregada com matéria-prima.

Reação de Transesterificação

A transesterificação é uma reação química entre um éster (RCOOR') e um álcool ($\text{R}''\text{OH}$) da qual resulta um novo éster (RCOOR'') e um álcool ($\text{R}'\text{OH}$), Figura 2.3.

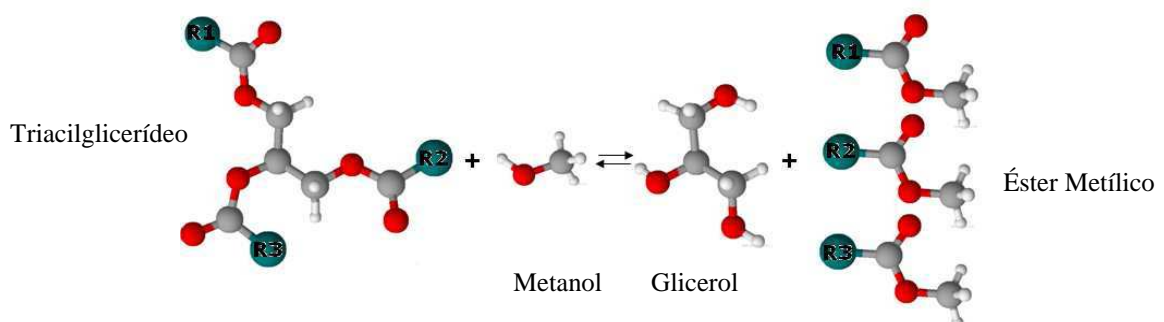
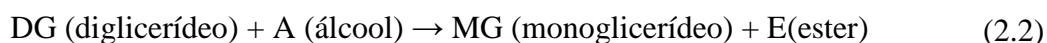
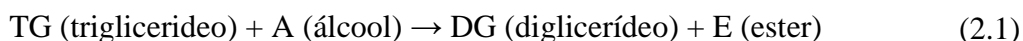


Figura 2.3. Reação de Transesterificação

De um modo geral, a transesterificação é um processo químico que tem por objetivo modificar a estrutura molecular do óleo vegetal, tornando-a praticamente idêntica à do óleo diesel e por conseqüência com propriedades físico-químicas iguais (BAGLEY et al., 1998). Por outro lado, pode-se perceber que a grande vantagem do óleo vegetal transesterificado é a possibilidade de substituir o óleo diesel sem nenhuma alteração nas estruturas do motor.

A reação de transesterificação é o processo mais utilizado para a produção de biodiesel e é a etapa da conversão, propriamente dita, do óleo ou gordura, em ésteres metílicos ou etílicos de ácidos graxos, que constituem o biodiesel. A reação acontece na presença de um catalisador e de um álcool de cadeia curta (metanol ou etanol) obtendo-se como produtos os ésteres metílicos ou etílicos (biodiesel) e o glicerol (glicerina) (PARENTE, 2003).

O processo global de transesterificação de óleos vegetais e gorduras é uma seqüência de três reações reversíveis e consecutivas, em que os monoglicerídeos e os diglicerídeos são os intermediários (Equação 2.1-2.3). São necessários três moles de álcool por cada mole de triglicerídeo (VARGAS et al., 1998). Na prática é sempre utilizado um excesso de álcool de modo a aumentar o rendimento em ésteres (deslocar a reação para o lado dos produtos) e permitir a separação do glicerol formado. Na maioria dos casos, é utilizado um catalisador (NaOH, ou KOH) de forma a acelerar a reação (FERRARI et al., 2005).



Sob o ponto de vista técnico e econômico, Parente (2003) diz que a reação via metanol é muito mais vantajosa que a reação via etanol. Sob o ponto de vista ambiental, o uso do etanol leva vantagem sobre o uso do metanol, quando este álcool é obtido de derivados do petróleo, no entanto, é importante considerar que o metanol pode ser produzido a partir da biomassa. Em todo o mundo o biodiesel tem sido obtido via metanol (PARENTE, 2003).

Vale salientar que a reação de transesterificação sofre os efeitos das variações causadas pelo tipo de álcool, pelas proporções necessárias de álcool, por diferentes catalisadores, pela quantidade de catalisador, pela agitação da mistura, pela temperatura e pelo tempo de reação.

Separação das Fases

Após a reação de transesterificação que converte a matéria graxa em ésteres (biodiesel), a massa reacional final é constituída de duas fases, separáveis por decantação e/ou por centrifugação.

A fase mais pesada é composta de glicerina bruta, impregnada dos excessos utilizados de álcool, de água, e de impurezas inerentes à matéria-prima. A fase menos densa é constituída de uma mistura de ésteres metílicos ou etílicos, conforme a natureza do álcool originalmente adotado, também impregnado de excessos reacionais de álcool e de impurezas.

Recuperação do Álcool da Glicerina

A fase pesada, contendo água e álcool, é submetida a um processo de evaporação, eliminando-se da glicerina bruta esses constituintes voláteis, cujos vapores são liquefeitos num condensador apropriado.

Recuperação do Álcool dos Ésteres

Da mesma forma, mas separadamente, o álcool residual é recuperado da fase mais leve, liberando para as etapas seguintes, os ésteres metílicos ou etílicos.

Desidratação do Álcool

Os excessos residuais de álcool, após os processos de recuperação, contêm quantidades significativas de água, necessitando de uma separação. A desidratação do álcool é feita normalmente por destilação. No caso da desidratação do metanol, a destilação é bastante simples e fácil de ser conduzida, uma vez que a volatilidade relativa dos constituintes dessa mistura é muito grande, e ademais, inexistente o fenômeno da azeotropia para dificultar a

completa separação. Diferentemente, a desidratação do etanol, complica-se em razão da azeotropia, associada à volatilidade relativa não tão acentuada como é o caso da separação da mistura metanol-água.

Purificação dos Ésteres

Os ésteres deverão ser lavados por centrifugação e desumidificados posteriormente, resultando finalmente o biodiesel, o qual deverá ter suas características enquadradas nas especificações das normas técnicas estabelecidas para o biodiesel como combustível para uso em motores do ciclo diesel.

Destilação de Glicerina

A glicerina bruta, emergente do processo, mesmo com suas impurezas convencionais, já constitui o subproduto vendável. No entanto, o mercado é muito mais favorável à comercialização da glicerina purificada, quando o seu valor é realçado. A purificação da glicerina bruta é feita por destilação à vácuo, resultando um produto límpido e transparente, denominado comercialmente de glicerina destilada.

2.5 – Análise Térmica

2.5.1– Definição e história

A análise térmica foi definida por Santos (2004), como um grupo de técnicas nas quais uma propriedade física de uma substância e/ou seus produtos de reação é medida, enquanto a amostra é submetida a uma programação de temperatura.

O estudo do efeito do calor sobre os materiais tem uma longa história. O homem primitivo já tentava a produção de cerâmica, extração de metais (8000 a.C.) e fabricação de vidros (3400 a.C.). Os alquimistas, nas discussões filosóficas sobre os quatro elementos básicos: fogo, ar, terra e água, desenvolveram ensaios com metais (1500 d.C.), seguidos já por uma breve incursão no universo da termometria e calorimetria (MACKENZIE, 1984; SZABADVARY e BUZAGH-GERE, 1979). Somente depois do século XIX os experimentos sobre o efeito do calor nos materiais tornaram-se mais controlados e mais quantitativos.

A primeira termobalança foi descrita em 1903, usando-se a microbalança de torção de quartzo equipada com um forno elétrico, para estudar a perda de massa aquecendo zircônia e outros minerais. O termo termobalança surgiu em 1915 e a primeira termobalança comercial surgiu nos Estados Unidos, através dos laboratórios da Niagara Eletrônica, avaliada como instrumento em 1949.

A análise térmica difere um pouco das outras técnicas analíticas instrumentais, pois seu desenvolvimento deu-se progressivamente, em função de trabalhos exaustivos de pesquisadores isolados, não sendo caracteristicamente uma técnica de marketing ou de divulgação intensiva, como ocorreu com outras técnicas instrumentais que ao longo dos anos surgiram como panacéia universal analítica.

O surgimento da Confederação Internacional de Análise Térmica e Calorimetria (ICTAC) e o grande avanço em equipamentos comerciais resultaram na análise térmica como um campo extremamente ativo, com aplicações em numerosas direções (CONCEIÇÃO, 2000).

2.5.2 – Técnicas Termoanalíticas

As técnicas termoanalíticas têm-se tornado um instrumento quase que essencial nos estudos da cinética e mecanismo de substâncias, principalmente pelo fato de fornecer informações muitas vezes ausentes em métodos convencionais. Para que uma técnica térmica seja considerada termoanalítica ela deve atender a três critérios (WENDLANDT, 1986):

- ✓ Medir uma propriedade física;
- ✓ Expressar a medida, diretamente ou indiretamente, em função da temperatura;
- ✓ Realizar a medida sob um controle de temperatura.

A Tabela 2.6 mostra uma classificação geral das técnicas termoanalíticas de acordo com a propriedade física acompanhada.

Tabela 2.6. Principais técnicas da Análise Térmica

| Técnica | Propriedade | Sigla |
|---------------------------------------|------------------------------|--------------|
| Termogravimetria | Massa | TG / DTG |
| Termogravimetria Derivada | | |
| Análise Térmica Diferencial | Temperatura | DTA |
| Calorimetria Exploratória Diferencial | | |
| Análise Termomecânica | Propriedades Mecânicas | TMA / |
| Análise Dinâmico Mecânica | | |
| Termodilatometria | Dimensões | - |
| Termossonimetria | Propriedades Acústicas | - |
| Termoacustimetria | | TS |
| Termoptometria | Propriedades Ópticas | - |
| Termoeletrometria | Propriedades Elétricas | - |
| Termomagnetometria | Propriedades Magnéticas | - |
| Análise Termoparticulada | Desprendimento de Partículas | TPA |

A habilidade das técnicas de caracterizar os materiais é bastante aperfeiçoada quando combinada com outra técnica analítica, principalmente para caracterização dos produtos gasosos liberados, sendo freqüentemente possível realizar medidas simultâneas de mais que uma propriedade (BROWN, 1998).

Segundo WENDLANDT (1986), as técnicas termoanalíticas mais usadas são TG e DTA, seguidas por DSC e TMA.

2.5.2.1 – Termogravimetria (TG)

A Termogravimetria é uma técnica na qual a variação de massa que ocorre na amostra, perda ou ganho, é acompanhada em função do tempo (a uma temperatura constante) ou em função da temperatura.

A termogravimetria é essencialmente aplicável quando se deseja acompanhar variações de massa envolvidas em um experimento e este tipo de medida é realizada utilizando-se um equipamento denominado termobalança.

A termobalança consiste na combinação de uma microbalança eletrônica adequada com um forno e um programador linear de temperatura, permitindo a pesagem contínua de uma amostra em função da temperatura, à medida que a amostra é aquecida ou resfriada (WENDLANT, 1986 e CONCEIÇÃO, 2004).

A maioria das balanças baseia-se no princípio da balança de nulo, operando continuamente em equilíbrio, pois os eventuais deslocamentos do travessão são detectados por um arranjo de feixe luminoso e o restabelecimento ocorre através da força de um motor de torque magnético.

Os fornos, de um modo geral, são capazes de operar até 1000-1200 °C, embora alguns fornos possam operar até 1600-2400 °C. A temperatura do forno e da amostra é determinada através de um par termoelétrico e o sensor deve estar localizado próximo da amostra (1 a 2mm).

O porta-amostra deve ser escolhido de acordo com a amostra a ser analisada e com a temperatura máxima de aquecimento aplicada à amostra. Os portas-amostra são geralmente constituídos de alumínio (temperatura máxima de 600 °C), alumina (temperatura máxima de 1200 °C), platina, níquel, quartzo, tungstênio, grafite e cobre.

A atmosfera que circunda a amostra pode ser controlada, possibilitando trabalhar com atmosfera estática ou dinâmica à pressão ambiente, sob pressão ou a vácuo. Os gases utilizados podem ser inertes (nitrogênio, argônio), oxidantes (oxigênio) ou corrosivos (BRADLEY e WENDLANDT, 1973; WENDLANDT, 1972).

Os resultados de experimentos termogravimétricos são curvas, nas quais se observam variações de massa, de modo que se originem produtos voláteis (IONASHIRO e GIOLITO, 1980).

A aplicação da termogravimetria para um problema particular é possível se uma mudança de massa for observada, caso a mudança de massa não seja observada, podem ser utilizadas outras técnicas térmicas tais como: DSC, DTA e TMA. Se a mudança de massa for muito pequena (<1%), pode-se empregar a análise de gás despreendido (EGA) (FERNANDES, 2008; MATTOS et al., 1995).

De acordo com Conceição (2000), as principais aplicações da termogravimetria são:

- ✚ Estudo da decomposição e da estabilidade térmica de substâncias orgânicas e inorgânicas e dos mais variados materiais: minerais, carvão, madeira, petróleo, polímeros, alimentos, fármacos, etc.;

- ✚ Estudos sobre corrosão de metais em atmosferas constituídas por diferentes gases e em faixas muito amplas de temperatura;
- ✚ Estudos sobre a velocidade de destilação e evaporação de líquidos e de sublimação de sólidos;
- ✚ Estudos sobre desidratação, higroscopicidade, absorção, adsorção, dessorção, determinação do teor de umidade, fração volátil e do teor de cinzas de vários materiais;
- ✚ Estudo cinético de reações, inclusive de reações no estado sólido e descoberta de novos compostos químicos;
- ✚ Determinação da pureza e da estabilidade térmica de reagentes analíticos, inclusive padrões primários e secundários;
- ✚ Estudo sistemático das propriedades térmicas dos precipitados, de acordo com os processos de precipitação utilizados;
- ✚ Desenvolvimento de processos analíticos gravimétricos;
- ✚ Estudo da curva de ignição dos meios de filtração e da conveniência de se secar ou calcinar um precipitado;
- ✚ Determinação de um único componente ou da composição de misturas com dois ou três componentes;
- ✚ Caracterização funcional de compostos orgânicos;
- ✚ Definição da estequiometria;
- ✚ Estabelecimento da composição e estabilidade térmica de compostos intermediários;
- ✚ Composição do resíduo e decomposição térmica em várias condições de atmosfera e temperatura.

A Termogravimetria Derivada (DTG) é a derivada primeira da curva termogravimétrica, ou seja, a derivada da variação de massa em relação ao tempo ou temperatura. A curva DTG apresenta as informações de uma forma mais visualmente acessível, mostrando com mais clareza os pontos inicial e final do processo, sendo a área diretamente proporcional à variação de massa, levando à pronta determinação da temperatura do pico e indicando a temperatura inicial e final do processo (FERNANDES, 2008). Como aplicações da curva DTG podem ser citadas:

- a) Separação de reações sobrepostas: A partir da curva DTG pode-se identificar as reações sobrepostas através da formação dos picos, pois cada pico formado corresponde a um fenômeno que está ocorrendo;
- b) Identificação de uma determinada substância: Através dos picos registrados na curva DTG, mantendo-se as mesmas condições de análise, torna-se possível a identificação da amostra, considerando a atmosfera circundante, fluxo de gás, massa da amostra, composição do cadinho e a razão de aquecimento;
- c) Cálculo da variação de massa em reações sobrepostas;
- d) Análise quantitativa por medida da altura do pico;
- e) Distinção entre eventos térmicos, quando comparados com a curva DTA.

2.5.2.1.1 – Métodos Termogravimétricos

Baseando-se nos estudos da variação da massa de uma amostra, a termogravimetria é o resultado de uma transformação física (sublimação, evaporação, condensação) ou química (degradação, decomposição, oxidação) em função do tempo ou da temperatura. Os métodos termogravimétricos são classificados em:

- **Dinâmico:** A perda de massa é registrada continuamente à medida que a temperatura aumenta. Este método é o mais utilizado, quando se utiliza o termo termogravimetria normalmente refere-se à termogravimetria dinâmica;
- **Isotérmico:** A variação de massa da amostra é registrada em função do tempo, mantendo-se a temperatura constante, sendo geralmente utilizado em trabalhos cinéticos;
- **Quase-Isotérmico:** A partir do momento em que começa a perda de massa da amostra ($\Delta m \neq 0$), a temperatura é mantida constante até que a massa se estabilize novamente ($\Delta m = 0$), neste momento recomeça-se o aquecimento e

este procedimento pode ser repetido em cada etapa da decomposição (YOSHIDA, 1993). A Figura 2.5 mostra os três métodos supracitados:

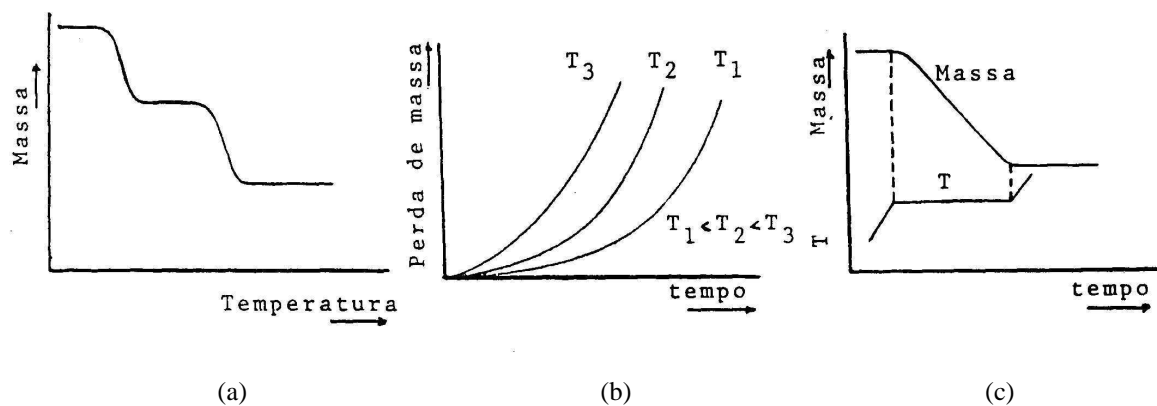


Figura 2.4. Curvas típicas dos principais métodos termogravimétricos: (a) dinâmico; (b) isotérmico e (c) quase-isotérmico.

2.5.2.2 – Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) é a técnica na qual se mede a diferença de energia liberada ou absorvida entre a amostra e um material de referência, termicamente inerte, em função da temperatura, enquanto a amostra e a referência são submetidas a uma programação de temperatura. O termo DSC foi utilizado primeiramente em 1963. O equipamento utilizado nesta técnica foi denominado de Calorímetro Exploratório Diferencial (CONCEIÇÃO, 2004 e SILVA, 2005 b).

Quando um material sofre algum tipo de mudança de estado físico ou quando sofre reação química, ocorre liberação ou absorção de calor. O DSC mede as variações de energia térmica para manter em equilíbrio as temperaturas da amostra e do material de referência, durante o evento térmico. As mudanças de energia na amostra, em relação à referência, ocorrem devido à transições endotérmicas ou exotérmicas como as causadas por mudança de fase, fusão, inversão da estrutura cristalina, ebulição, sublimação e vaporização, ou reações tais como: desidratação, dissociação, decomposição, gelatinização, oxidação, redução e outras reações químicas. De maneira geral, transição de fase, desidratação, redução e algumas reações de decomposição produzem efeitos endotérmicos, enquanto cristalização, oxidação e algumas reações de decomposição produzem efeitos exotérmicos, isto é válido tanto para DSC quanto para DTA. Como aplicações do DSC pode-se citar:

Estudo de eventos térmicos - calor específico, pureza, polimorfismo, transição vítrea, gelatinização, cinética de reações, comportamento de fusão e cristalização;

Identificação de substâncias – através da forma, posição e número de picos endotérmicos ou exotérmicos em função da temperatura;

Determinação quantitativa de substâncias - pois o calor da reação é proporcional à quantidade de substância;

Identificação, composição quantitativa de materiais e estabilidade térmica e oxidativa – Sendo utilizada na área de polímeros, metalúrgica, geologia, cerâmica, alimentos;

Determinação da estabilidade térmica, oxidação em óleos vegetais.

2.6 – Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho

A espectroscopia no infravermelho mede a transição entre estados vibracionais que ocorrem quando uma molécula absorve energia na região do infravermelho do espectro eletromagnético. Os diferentes grupos funcionais e os seus tipos de ligações têm frequências e intensidades de absorção distintas no infravermelho (SILVERSTEIN e WEBSTER, 2000).

Grupos como o anel benzeno e o carbonila, por exemplo, têm frequências características e sua presença pode ser usualmente detectada no espectro. Assim, o espectro de infravermelho pode ser usado para identificar a espécie presente em uma amostra pelo exame das bandas de absorção características associadas a vários grupos. Ajuda na identificação o fato de que a molécula tem, comumente, uma série de bandas de absorção em uma determinada faixa de comprimentos de onda.

2.7 – Cromatografia Gasosa

Gases ou substâncias voláteis podem ser separados utilizando-se a técnica denominada Cromatografia Gasosa. A separação baseia-se na diferente distribuição das substâncias da amostra entre uma fase estacionária (sólida ou líquida) e uma fase móvel (gasosa) (COLLINS, 2000).

2.8 – Propriedades Reológicas

Reologia é definida como o estudo da mudança na forma e do fluxo da matéria, abrangendo elasticidade, viscosidade e plasticidade (BROOKFIELD ENGINEERING

LABORATORIES, 1994). As propriedades de fluxo são, usualmente, ilustradas utilizando gráficos de tensão de cisalhamento e da viscosidade em função da taxa de cisalhamento.

A viscosidade é uma das variáveis que caracteriza reologicamente uma substância. Entende-se por propriedade reológica aquela que especifica a deformação ou a taxa de deformação que uma substância apresenta quando sujeita a uma tensão. A viscosidade de um sistema newtoniano é constante e independe da taxa de cisalhamento, caso contrário, o sistema é dito não newtoniano. Um sistema pseudo-plástico apresenta uma diminuição da viscosidade com o aumento da taxa de cisalhamento (NIKUMBH, 1991). O sistema ainda pode ser dilatante, ou seja, a viscosidade aumenta com o aumento da taxa de cisalhamento.

2.9 – Catalisadores Comerciais Homogêneos

Os catalisadores utilizados foram cedidos pela Basf, são eles:

2.9.1 - Na-Methylat®

Trata-se de uma solução a 30% NaOCH₃ em H₃COH, é um líquido viscoso de aparência clara, incolor a levemente amarelada. A Tabela 2.7 apresenta a especificação deste catalisador:

Tabela 2.7. Especificações do Na-methylat a 30%.

| Parâmetros | Unidade | Especificação (%) | Método de Ensaio |
|---------------------------------|-----------|-------------------|------------------|
| Alcalinidade Total | g / 100 g | 29.5 – 31.0 | Titulação |
| NaOCH ₃ | g / 100 g | 28.9 – 31.0 | Calculado |
| H ₂ O | g / 100 g | max. 0.2 | Titulação K F |
| NaOH | g / 100 g | max. 0.5 | Calculado |
| Na ₂ CO ₃ | g / 100 g | max. 0.1 | Titulação |
| Metanol | g / 100 g | 69.0 – 70.7 | Calculado |

Fonte: <http://www.basf.com/Alcoholates/pdfs/CAA-NAMETLSG30-E-REV6.pdf>

Propriedades físico-químicas

As propriedades da solução de Na-Methylat 30% em metanol são descritas na Tabela 2.8

Tabela 2.8. Propriedades Físico-químicas do Na-Methylat 30%.

| Propriedade | Valor | Teste de Ensaio |
|--------------------------------------|-------|-----------------|
| Ponto de Cristalização (°C) | 8 | - |
| Ponto de Bolha (C°) | ca.93 | - |
| Densidade (20°C, g/cm ³) | 0,969 | - |
| Viscosidade Dinâmica (20°C, mPas) | 76 | - |
| Pressão de Vapor (20°C, mbar) | 34 | DIN 51755 |
| Flash Point (°C) | 33 | DIN 51755 |
| Temperatura de Ignição (°C) | 485 | - |
| Miscibilidade com água | Sim | - |

Fonte: http://www.basf.com/Alcoholates/pdfs/nameth30_prop.pdf

Certos cuidados para armazenamento devem ser tomados como manter a solução sempre em lugares secos, ventilados e protegidos do calor bem como manter a temperatura do local sempre acima do 10°C para evitar a cristalização e precipitação do material. Essas medidas visam proteger o material bem como manter suas propriedades intactas. As Figuras 2.6 e 2.7 mostram como propriedades importantes como a concentração da solução e a viscosidade variam com a temperatura.

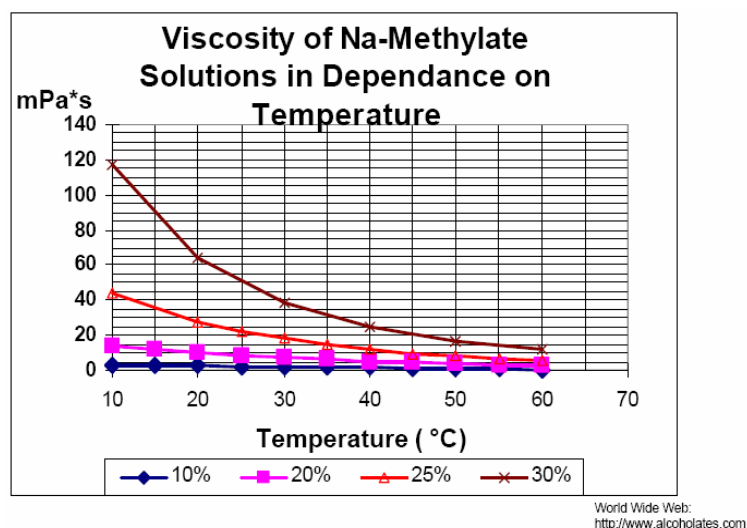


Figura 2.5. Viscosidade da Solução de Na-Methylat x Temperatura.

Fonte: <http://www.basf.com/Alcoholates>

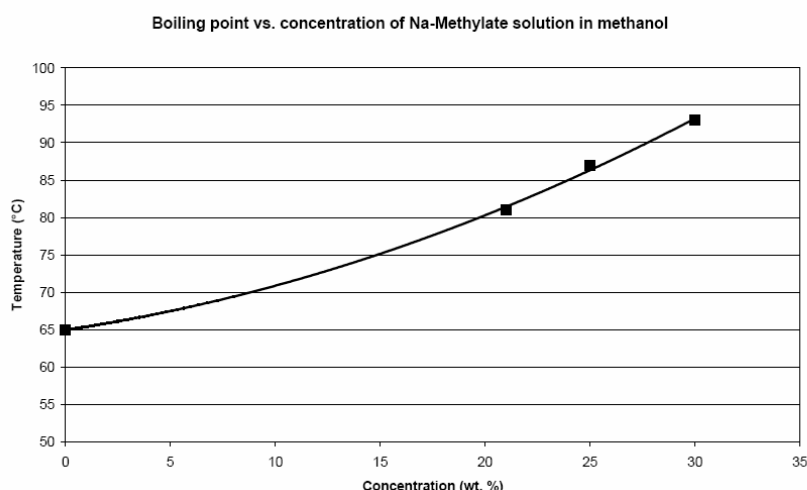


Figura 2.6. Ponto de Bolha x Concentração da Solução de Na-Methylat

Fonte: <http://www.basf.com/Alcoholates>

Perigos e Toxicidade

O Na-Methylat é bastante corrosivo e inflamável. O contato direto com este material pode trazer sérios danos à saúde humana tais como queimaduras graves ou permanentes, principalmente na pele, em mucosas e olhos. No caso de ingestão ou inalação, pode causar lesões irreversíveis para a saúde, causando ainda distúrbios visuais, visão turva, fraqueza, irritação respiratória, náuseas, dor de cabeça, tontura e possível perda da consciência. Testes de laboratório mostraram que a exposição ao metanol acima de 2000 ppm causou malformações congênitas quando administradas a ratos fêmeas grávidas (<http://www.basf.com/Alcoholates>).

2.9.2 – K-Methylat®

Trata-se de uma solução a 32% KOCH_3 em H_3COH ; também é um líquido viscoso de aparência clara, incolor a levemente amarelada. É possível observar na Tabela 2.9 especificação do catalisador: K-Methylat.

Tabela 2.9. Especificações do K-Methylat a 32%.

| Parâmetros | Unidade | Especificação (%) | Método de Ensaio |
|--------------------------------|-----------|-------------------|------------------|
| Alcalinidade Total | g / 100 g | 31,5 – 33 | Titulação |
| KOCH ₃ | g / 100 g | 30,7 – 33,0 | Calculado |
| H ₂ O | g / 100 g | max. 0.2 | Titulação K F |
| KOH | g / 100 g | max. 0.7 | Calculado |
| K ₂ CO ₃ | g / 100 g | max. 0.1 | Titulação |
| Metanol | g / 100 g | 67.0 – 69,03 | Calculado |

Fonte: <http://www.basf.com/Alcoholates/pdfs/CAA-NAMETLSG30-E-REV6.pdf>

Propriedades físico-químicas

As propriedades da solução de K-Methylat 32% em metanol estão detalhadas na Tabela 2.10:

Tabela 2.10. Propriedades Físico-químicas do K-Methylate 32%.

| Propriedade | Valor | Teste de Ensaio |
|--------------------------------------|-------|-----------------|
| Ponto de Cristalização (°C) | -24,1 | DIN 51570 |
| Ponto de Bolha (C°) | 91,4 | - |
| Densidade (20°C, g/cm ³) | 0,993 | - |
| Viscosidade Dinâmica (20°C, mPas) | 18 | - |
| Pressão de Vapor (20°C, mbar) | 36,2 | - |
| Flash Point (°C) | 31,5 | DIN 51755 |
| Temperatura de Ignição (°C) | 415 | DIN 51794 |
| Miscibilidade com água | Sim | - |

Fonte: http://www.basf.com/Alcoholates/pdfs/kmeth32_prop.pdf

O armazenamento do K-Methylat se dá de forma idêntica ao do Na-Methylat, visando manter suas propriedades inalteradas. As figuras 2.8 e 2.9 apresentam o comportamento da viscosidade e da densidade da solução em detrimento da temperatura:

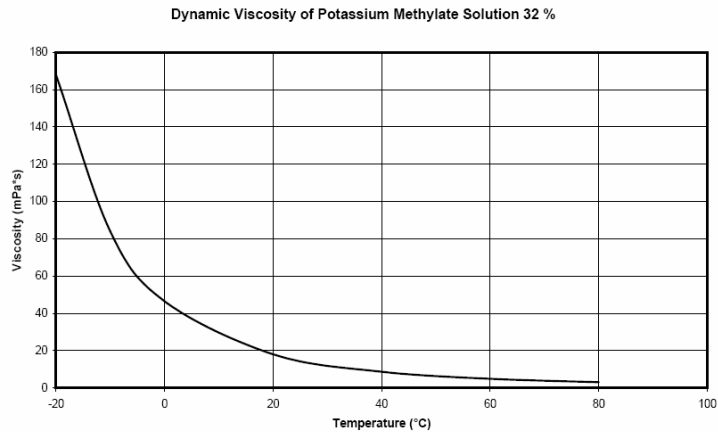


Figura 2.7. Viscosidade do K-Methylat a 32% x Temperatura

Fonte: http://www.basf.com/Alcoholates/pdfs/Kalliummeth_dyn_Viskos.pdf

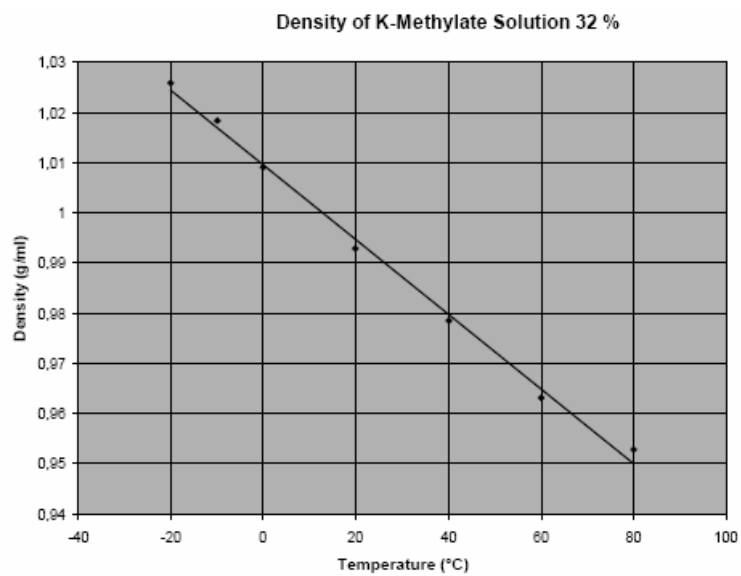


Figura 2.8. Densidade do K-Methylat a 32% x Temperatura

Fonte: http://www.basf.com/Alcoholates/pdfs/kmeth32_density.pdf

Perigo e Toxicidade

O K-Methylat é tão corrosivo e inflamável quanto o Na-Methylat. Os danos que podem ser causados à saúde humana em caso de contato, ingestão e inalação são os mesmos.

CAPÍTULO 3

ESTADO DA ARTE

3. Estado da Arte

3.1 - Histórico

Freqüentemente, óleos e gorduras, vegetais e animais, foram utilizados em substituição aos combustíveis de petróleo durante períodos de escassez. Desde a década de 30, diversas alternativas foram propostas por pesquisadores em universidades e institutos de pesquisa brasileiros e internacionais, dentre elas o uso de óleo vegetal bruto, seja puro ou em mistura, ou de seus derivados, como hidrocarbonetos obtidos a partir do craqueamento térmico, de ésteres metílicos ou etílicos, conhecidos como biodiesel obtido por meio da alcoólise de óleos ou gorduras. Recentemente, a dependência da importação de diesel combustível e a atual crise do petróleo intensificaram a discussão sobre o uso de combustíveis alternativos ao diesel, sendo o biodiesel a alternativa principal para implementação de um grande programa de substituição do uso de diesel de petróleo no Brasil (POUSA et al., 2007).

A possibilidade de se utilizar óleos vegetais como combustível foi vislumbrada pela primeira vez em 1898 na Feira Mundial de Paris por um engenheiro alemão chamado Rudolf Diesel que apresentou um motor que utilizava óleo de amendoim como combustível e que este era mais eficiente que os motores a vapor utilizados na época. Estava inventado o motor à combustão interna. Rudolf Diesel ainda utilizou em seus ensaios o petróleo cru que devido ao seu baixo custo à época e alta disponibilidade, passou a ser bastante utilizado como combustível nesses motores (SHAY, 1993; ZAHER, 1990).

Em 1911, Rudolf Diesel escreve no prefácio do livro *Thermodynamics* (CHALKEY, 1911): “o motor a diesel pode ser alimentado por óleos vegetais e ajudará no desenvolvimento agrário dos países que vierem a utilizá-lo...O uso de óleos vegetais como combustível pode parecer insignificante hoje em dia. Mas com o tempo tornar-se-ão tão importantes quanto o petróleo e o carvão são atualmente” (PINTO et al., 2005).

A década de 1920 relata as primeiras referências no que diz respeito ao uso de óleos vegetais como combustíveis no Brasil. Neste período, pesquisas foram desenvolvidas principalmente no Instituto Nacional de Tecnologia, no Instituto de Óleos do Ministério da Agricultura e no Instituto de Tecnologia Industrial de Minas Gerais. Nos anos posteriores, a utilização de óleo de algodão foi incentivada com a proibição de sua exportação no período que antecedeu a Segunda Guerra Mundial para forçar a queda de seu preço e viabilizar desta forma a sua utilização em locomotivas, caracterizando-se assim no primeiro programa

governamental de incentivo ao uso de biocombustíveis (CHEMICAL & METALLURGICAL ENGINEERING, 1943).

A reação de transesterificação foi estudada e utilizada para fins energéticos pela primeira vez em 1937 na Bélgica por G. Chavanne. Em decorrência desses estudos, nascia a primeira patente relatando a transesterificação de óleos vegetais em uma mistura de ésteres metílicos ou etílicos de ácidos graxos, utilizando catalisadores básicos, como os hidróxidos de metais alcalinos (CHAVANNE, 1937).

Outros países europeus, como a França, por exemplo, começaram a desenvolver pesquisas para produzir biodiesel utilizando a tecnologia belga. Foi então que em 1940, o Instituto Francês do Petróleo realizou inúmeros testes para produzir biodiesel a partir do óleo de dendê e etanol, obtendo resultados satisfatórios. (GATEAU et al., 1985).

Em 1942, Chavanne, então considerado como o inventor do biodiesel e autor da patente, realizou diversos testes de uso em larga escala utilizando biodiesel obtido pela transesterificação de óleo de dendê com etanol em caminhões, rodando mais de 20000 km.

No Brasil, as pesquisas sobre Biodiesel se iniciaram na Universidade Federal do Ceará na década de 1970 impulsionada pela crise internacional do petróleo, com a criação do Núcleo de Fontes não Convencionais de Energia. Durante quase meio século, o Brasil desenvolve pesquisas sobre biodiesel, promove iniciativas para usos em testes e foi um dos pioneiros ao registrar a primeira patente sobre o processo de produção de combustível, em 1980, através do professor Expedito Parente.

Neste mesmo ano, foi instituído o Programa Nacional de Alternativas Energéticas Renováveis de Origem Vegetal, com ações voltadas aos óleos vegetais combustíveis, que levaram ao Programa OVEG que voltou suas atenções para a comprovação técnica do uso dos óleos vegetais em motores ciclo Diesel e ainda o Programa Nacional de Produção de Óleos Vegetais para Fins Energéticos - PROÓLEO que foi abandonado com a queda do preço do petróleo em 1986 (SUAREZ e MENEGUETTI, 2007).

O Brasil retoma o interesse por biodiesel em 2002, influenciado pelos constantes apelos de órgãos ambientais em todo o mundo bem como pela idéia de desenvolvimento energético sustentável e pela consolidação do programa europeu de biodiesel, liderado por Alemanha e França.

A partir desse momento, foi então constituída a Rede de Pesquisa e Desenvolvimento Tecnológico batizada de PROBIODIESEL através da Portaria MCT nº 702 de 30 de outubro. Foi proposto substituir até 2005 todo o diesel consumido no país por B5 (5% biodiesel e 95%

de diesel) e, em quinze anos, por B20. Mesmo o programa contando com o apoio do governo federal e da iniciativa privada, os resultados foram considerados insatisfatórios.

Em 2004, foi aprovado pelo Governo Federal, o plano de trabalho que norteia as ações do PNPB (Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel) que visa garantir a produção economicamente viável do biodiesel, crescimento sustentável, inclusão social com geração de emprego e renda para milhares de famílias cuja forma de subsistência está na atividade agrária.

Na oportunidade houve o lançamento do Marco Regulatório que pode ser considerado como a ação mais importante deste programa, estabelecendo com isso as condições legais para a introdução do biodiesel na Matriz Energética Brasileira de combustíveis líquidos através da lei N°. 11.097, datada em 13 de janeiro de 2005, onde é prevista a utilização opcional do B2 até o começo de 2008; desde então o B2 é obrigatório. Fica determinado também que no período de 2008 a 2013 é opcional a utilização do B5, passando a ser obrigatório depois desse período (POUSA et al., 2007).

3.2 - Contexto Atual de Produção de biodiesel

É visível o predomínio da transesterificação básica como a rota mais utilizada para se produzir biodiesel na literatura pesquisada. Os catalisadores utilizados descritos na literatura em sua grande maioria são os de hidróxidos metálicos, como os hidróxidos de sódio e potássio, porém a mesma ainda é bastante escassa no tocante a utilização de catalisadores homogêneos comerciais tais como os alcóxidos de metais alcalinos, especificamente os de sódio e potássio, que são soluções alcoólicas já prontas para o uso, portanto não sendo necessária a sua preparação prévia. Algumas pesquisas já estão sendo realizadas utilizando alguns desses novos catalisadores bem como fazendo uso do planejamento fatorial, visando à otimização das variáveis de processo e buscando sempre extrair o máximo de desempenho por parte desses novos catalisadores. A seguir estão relatados alguns trabalhos realizados com o objetivo de contribuir para os estudos em relação à produção de biodiesel:

Almeida et al. (2006), produziram biodiesel a partir da metanólise do óleo de babaçu utilizando catalisadores homogêneos comerciais e catalisadores homogêneos convencionais, já utilizados na indústria, preparados em solução alcoólica. Os catalisadores utilizados foram: o comercial (solução de metilato de potássio) e o convencional hidróxido de potássio (KOH). A razão molar óleo/álcool utilizada foi de 1:4,5. Variaram-se os seguintes parâmetros: quantidade de catalisador (1% a 1,5%), tempo de reação (30 a 60 minutos) e temperatura de

reação (30°C a 45°C). De um modo geral, o catalisador comercial teve melhores resultados que o catalisador convencional. Observou-se uma maior quantidade de glicerina formada para os experimentos com o KOH como catalisador, enquanto que a quantidade de biodiesel obtido era menor em relação às reações com o catalisador comercial. A reação de transesterificação de óleo de babaçu refinado empregando o catalisador comercial se mostrou mais eficiente que o convencional em termos de rendimento e teor final de ésteres. O maior rendimento chegou a atingir 93% enquanto que com o catalisador convencional o maior rendimento foi de 90,6%.

Melo et al. (2007b), estudaram a otimização da produção de biodiesel de óleo de algodão por transesterificação. Um planejamento experimental 3^3 foi realizado, os três fatores considerados no estudo foram a relação molar metanol/óleo (4,5:1 a 7,5:1), a quantidade de catalisador NaOH (0,5% a 1%) em relação a massa do óleo e a temperatura da reação (40°C a 60°C), buscando obter um número máximo de informações com relação às melhores conversões. A quantidade de óleo de algodão foi mantida fixa em 365 gramas, o tempo de reação foi fixado em 60 minutos e a velocidade de agitação em 300 rpm. Os melhores resultados foram obtidos para as maiores quantidades de catalisador (1%), na maior relação (7,5:1) e na temperatura mais elevada (60°C). O biodiesel foi caracterizado por cromatografia gasosa, alcançando conversões superiores a 97%.

Melo et al. (2007a), estudaram a transesterificação do óleo de algodão para a produção de biodiesel se utilizando de planejamento fatorial. As amostras, depois de purificadas, foram analisadas por cromatografia gasosa para determinar a conversão em éster segundo o método EN 14103. As análises cromatográficas e o planejamento fatorial revelaram que um aumento da temperatura da reação levou a um decréscimo na conversão em éster e com uma maior concentração de metanol e de catalisador NaOH a conversão foi aumentada.

Santos et al. (2007), realizaram um estudo cinético aplicado na obtenção de biodiesel a partir de matérias-primas de baixa acidez. Os óleos utilizados na produção de biodiesel foram os óleos de soja e de mamona. Os catalisadores avaliados foram os metilatos de sódio e de potássio e ainda o hidróxido de potássio e o álcool utilizado foi o metanol. O estudo cinético foi realizado retirando-se alíquotas de 20 gramas da mistura reacional em determinados períodos de tempo (5, 10, 15, 30 minutos). O sistema foi mantido a uma agitação constante de 300 rpm e a uma temperatura constante de 50°C. O catalisador que se mostrou mais eficiente na conversão de óleos vegetais a biodiesel foi o metilato de sódio, em torno de 95%, além de

apresentar a maior taxa de reação, sendo o modelo cinético de 2º ordem o que se ajustou melhor às reações quando comparados com os modelos de ordem 0 ou 1.

Dantas et al. (2007), realizaram um estudo térmico do biodiesel etílico de algodão bem como sua caracterização físico-química. O biodiesel foi obtido utilizando-se o KOH com catalisador, numa reação de 40 minutos a temperatura ambiente. O biodiesel obtido foi analisado qualitativamente através de cromatografia gasosa, onde foi possível constatar uma conversão de 98,6% do óleo em ésteres etílicos. Foram realizadas análises físico-químicas tais como: índices de acidez, iodo, saponificação, teor de umidade, glicerina livre e total e teor de enxofre, índice de cetano, densidade à 15°C e ponto de fulgor. Todas as análises foram feitas de acordo com as normas da ANP e ficaram dentro dos limites pré-estabelecidos pela mesma. O estudo térmico foi realizado através de TG/DTG e DSC e de acordo com os resultados das curvas termogravimétricas e calorimétricas foi possível avaliar o perfil térmico do biodiesel, indicando que as etapas de perda de massa estão associadas à volatilização e/ou decomposição dos ésteres etílicos, os quais se mostraram estáveis até em torno de 120°C.

Lima et al. (2007), realizaram um estudo de caracterização térmica e oxidativa do biodiesel derivado do óleo de algodão. O biodiesel foi obtido via transesterificação em meio básico, tendo como catalisador o NaOH e o etanol como agente transesterificante. Alguns aspectos físico-químicos foram analisados tais como aparência, solubilidade, cor ASTM e umidade do óleo. As curvas TG/DTG foram obtidas em analisador térmico simultâneo, marca TA Instruments, modelo SDT-290, sob atmosfera de ar a uma vazão de 110 ml/min e taxa de aquecimento de 10°C/min. As curvas TG/DTG/DSC foram utilizadas para estudar o perfil da decomposição térmica e a estabilidade térmica e oxidativa do processo de decomposição térmica de cada amostra. O espectro de infravermelho do biodiesel de algodão comprovou que ocorreu o processo de transesterificação, observada na região de 1737 cm⁻¹, onde está localizado o grupo funcional C=O do éster. Verificou-se ainda uma banda ao redor de 1200 cm⁻¹, referente à ligação C-O. Detectou-se também uma banda forte entre 3300 e 3400 cm⁻¹ referente ao estiramento da ligação O-H, inerente ao álcool e em torno de 2930 cm⁻¹.

Vale e Silva (2007) realizaram um estudo comparativo das características físico-químicas do biodiesel produzido a partir de diferentes oleaginosas. O estudo foi realizado com as seguintes oleaginosas: soja, canola, girassol e algodão. Foram determinados os valores médios de rendimento da transesterificação da cada oleaginosa nas temperaturas de 40 e 50°C, e suas características físico-químicas como ponto de fulgor, viscosidade, densidade e índice de acidez. De acordo com o estudo, realizou-se a transesterificação de 04 amostras de 200 ml

de cada tipo de óleo (soja, canola, girassol e algodão, sendo duas a 40°C, e duas a 50°C. Segundo a portaria da ANP, N°. 255 de 15 de setembro de 2003 (VALE & SILVA, 2007), as propriedades mensuradas ficaram dentro do especificado, com exceção do ponto de fulgor que se mostrou acima do especificado. Não foram observadas alterações significativas com relação ao tipo de óleo transesterificado. A tabela 3.1 apresenta os dados obtidos das análises das amostras de biodiesel:

Tabela 3.1. Média aritmética das propriedades das amostras

| Características | Girassol | | Soja | | Canola | | Algodão | | Especificação ANP |
|--|----------|------|------|------|--------|------|---------|------|--------------------------------|
| | | | | | | | | | |
| Temp. de reação (°C) | 40 | 50 | 40 | 50 | 40 | 50 | 40 | 50 | Não Espec. |
| Rendimento (%) | 96,5 | 96 | 98 | 98,1 | 96 | 90 | 95 | 98,5 | >90 |
| Densidade a 30°C (Kg/m ³) | 875 | 875 | 880 | 883 | 871 | 878 | 871 | 871 | 850 – 900 Kg/m ³ |
| Viscosidade a 30 °C (mm ² /s) | 5,1 | 5 | 4,9 | 5,6 | 5,3 | 5,5 | 5 | 5,1 | 2,5 - 5,5 mm ³ /s |
| Índice de acidez (mgKOH/L) | 0,55 | 0,42 | 0,55 | 0,15 | 0,55 | 0,39 | 0,15 | 0,15 | 0,80 mg KOH/g |

Com relação ao rendimento, o valor mais elevado se deu, em média, na temperatura de 40°C, indicando assim que esta temperatura é a mais adequada para a reação de transesterificação.

Quanto à densidade, os resultados mostram que não há discordância considerada significativa quando a temperatura era alterada e no que diz respeito ao índice de acidez, também não foi observado discordância significativa a diferentes temperaturas. Finalizando, o ponto de fulgor, que foram registrados valores acima de 100°C, ficando dentro do especificado para a referida propriedade.

O biodiesel produzido de cada oleaginosa ainda foi testado em um motor gerador Yamaha na proporção B20, tendo o motor um desempenho normal e sem maiores problemas bem como não foi registrada variação significativa no consumo em relação a cada biodiesel produzido.

Nos últimos anos, muitas oleaginosas estão sendo testadas e novas rotas de produção de biodiesel estão sendo avaliadas, tais como a produção via catálise enzimática e craqueamento catalítico, fazendo-se uso de novas técnicas como a extração supercrítica e microondas visando sempre uma maior eficiência nos processos de produção de biocombustíveis.

CAPÍTULO 4

MATERIAIS E MÉTODOS

4. Materiais e métodos

Neste capítulo estão apresentados os equipamentos, procedimento operacional e métodos analíticos utilizados no desenvolvimento de todas as etapas deste trabalho, que são:

- Equipamento e procedimento operacional;
- Planejamento experimental das rotas analisadas: Transesterificação do óleo de algodão utilizando os catalisadores comerciais K-Methylat e o Na-methylat;
- Espectroscopia de Infravermelho;
- Cromatografia Gasosa;
- Análises Físico-Químicas;
- Estudo térmico e reológico.

4.1- Matéria-Prima

4.1.1 - Óleo de algodão

O óleo utilizado na reação de transesterificação foi o óleo de algodão semi-refinado, fornecido pelas empresas AGROVIGNA IMPORTAÇÃO EXPORTAÇÃO COM REPRESENTAÇÃO LTDA, situada no município de Rancharia-SP e pela ICOFORT AGROINDUSTRIAL LTDA, situada no município de Juazeiro-BA.

4.1.2 - Caracterização da matéria-prima

A caracterização do óleo foi realizada através de técnicas de análises físico-químicas como: índice de acidez, índice de saponificação, tensão superficial, teor de cinzas, ácidos graxos livres, umidade e matéria volátil, viscosidade cinemática e dinâmica, ponto de fulgor, poder calorífico e teor de glicerina livre. Também foram realizadas análises cromatográficas para identificar os componentes presentes no óleo e suas respectivas quantidades proporcionais. Com base na composição química, o peso molecular médio do óleo de algodão foi determinado.

4.2 - Aparato Experimental e Procedimento operacional

Esta etapa teve como objetivo apresentar o equipamento utilizado para obtenção do biodiesel de óleo de algodão bem como o procedimento adotado para a realização de experimentos, permitindo a comparação dos resultados dentre as situações analisadas.

4.2.1 - Aparato experimental

O aparato experimental utilizado está apresentado na Figura 4.1. Consiste em um reator de vidro pirex enjaquetado, de três bicos e com volume de 1 L, com medidor de temperatura e condensador tipo espiral, de aproximadamente 45 cm, acoplado a um agitador mecânico adaptado a partir de uma furadeira de bancada, marca SOMAR, modelo FB 13, controlado por um inversor de frequência, da marca WEG, modelo CFW 08 através do qual a agitação foi mantida a 300 rpm, e banho termostaticado TECNAL, modelo TE 184.

Nesse sistema, o óleo, o metanol e os catalisadores comerciais reagem de acordo com as condições determinadas pelo planejamento experimental. A quantidade de metanol, de catalisador comercial e a temperatura do sistema, seguiram os valores do planejamento experimental, de acordo com o estudo das variáveis.

Com a montagem do equipamento, o óleo foi colocado no reator, sob agitação até a estabilização da condição operacional do sistema (temperatura desejada). Alcançada a temperatura de interesse, os demais reagentes foram introduzidos e foi iniciada a contagem do tempo de reação.

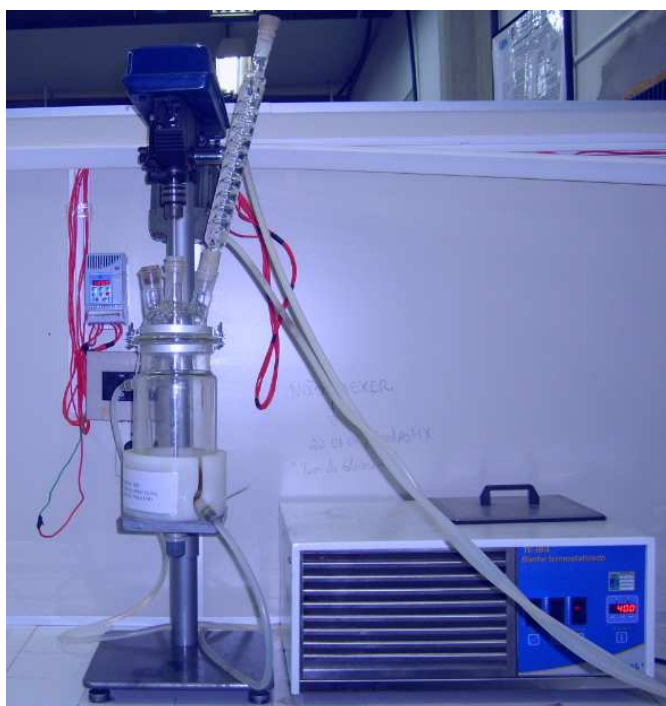


Figura 4.1. Equipamento para reação de produção de biodiesel.

Fonte: Pesquisa Direta, 2009

4.2.2 – Procedimento operacional

A relevância do trabalho deve-se, principalmente, à possibilidade de comparar dados obtidos a partir da transesterificação de óleo de algodão utilizando-se diferentes catalisadores comerciais, o K-Methylat[®] e o Na-methylat[®], bem como avaliar o desempenho de cada um deles na otimização das condições experimentais para uma reação de grande interesse para indústria de óleos e gorduras.

A rota seguida foi a metflica e as condições operacionais adotadas foram baseadas em consulta a literatura para trabalhos com diferentes oleaginosas, incluindo o algodão. Logo, para a determinação das condições experimentais que maximizassem a síntese de ésteres, resultantes da reação de alcoólise, um planejamento de experimentos foi realizado considerando três fatores e dois níveis, com o objetivo de obter o máximo de informação útil com relação às melhores conversões. As seguintes variáveis de operação que foram analisadas são: temperatura do sistema reacional (40 °C a 60 °C), quantidade de catalisador (0,5% a 1%) e razão molar óleo/álcool (1:6 a 1:8), conforme apresentado na Tabela 4.1.

Tabela 4.1. Condições operacionais e intervalos de estudo das variáveis

| Variável | Intervalo | Ponto Central |
|-----------------------------------|-----------|---------------|
| Razão molar óleo/metanol [RM] | 1:6 - 1:8 | 1:7 |
| Temperatura [T] (°C) | 40 - 60 | 50 |
| Percentual de catalisador (% cat) | 0,5 - 1,0 | 0,75 |
| Tempo de reação fixo: t = 60 min. | | |

Tais intervalos de estudo das variáveis foram escolhidos de modo a abranger grande parte dos estudos apresentados na literatura. Vale salientar que o presente trabalho visa avaliar a eficiência de dois catalisadores cedidos pela BASF, o K-Methylat[®] e o Na-methylat[®]. Desta forma, o planejamento experimental supracitado foi realizado com ambos os catalisadores separadamente, seguindo tais condições, ou seja, dois planejamentos fatoriais 2³ resultando em 16 experimentos mais a tréplica do ponto central em cada caso, totalizando 22 experimentos.

As matrizes experimentais para o planejamento fatorial são mostradas nas Tabelas 4.2 e 4.3. Cabe ressaltar que os experimentos foram realizados randomicamente e com tréplica do ponto central para cada planejamento. Visando obter uma comparação direta do efeito de cada

variável, as variáveis independentes foram normalizadas no intervalo de -1 a +1. O nível -1 representa o limite inferior e o nível +1 representa o limite superior de cada variável.

Tabela 4.2. Planejamento experimental utilizando Na-Methylat como catalisador.

| Experimento | RM O/A | T (°C) | Na-Methylate (%) |
|-------------|----------|---------|------------------|
| 1 | 1:6 / -1 | 40 / -1 | 0,5 / -1 |
| 2 | 1:8 / +1 | 40 / -1 | 0,5 / -1 |
| 3 | 1:6 / -1 | 60 / +1 | 0,5 / -1 |
| 4 | 1:8 / +1 | 60 / +1 | 0,5 / -1 |
| 5 | 1:6 / -1 | 40 / -1 | 1 / +1 |
| 6 | 1:8 / +1 | 40 / -1 | 1 / +1 |
| 7 | 1:6 / -1 | 60 / +1 | 1 / +1 |
| 8 | 1:8 / +1 | 60 / +1 | 1 / +1 |
| 9 | 1:7 / 0 | 50 / 0 | 0,75 / 0 |
| 10 | 1:7 / 0 | 50 / 0 | 0,75 / 0 |
| 11 | 1:7 / 0 | 50 / 0 | 0,75 / 0 |

Tabela 4.3. Planejamento experimental utilizando o K-Methylat como catalisador.

| Experimento | RM O/A | T (°C) | K-Methylate (%) |
|-------------|----------|---------|-----------------|
| 1 | 1:6 / -1 | 40 / -1 | 0,5 / -1 |
| 2 | 1:8 / +1 | 40 / -1 | 0,5 / -1 |
| 3 | 1:6 / -1 | 60 / +1 | 0,5 / -1 |
| 4 | 1:8 / +1 | 60 / +1 | 0,5 / -1 |
| 5 | 1:6 / -1 | 40 / -1 | 1 / +1 |
| 6 | 1:8 / +1 | 40 / -1 | 1 / +1 |
| 7 | 1:6 / -1 | 60 / +1 | 1 / +1 |
| 8 | 1:8 / +1 | 60 / +1 | 1 / +1 |
| 9 | 1:7 / 0 | 50 / 0 | 0,75 / 0 |
| 10 | 1:7 / 0 | 50 / 0 | 0,75 / 0 |
| 11 | 1:7 / 0 | 50 / 0 | 0,75 / 0 |

4.3 – Análises Físico-químicas

4.3.1 – Índice de Acidez

O índice de acidez para óleos e gorduras é definido como o número de mg de hidróxido de potássio necessário para neutralizar os ácidos livres de um grama de amostra. Este procedimento foi determinado segundo Moretto e Alves (1986) e Esteves et al. (1995). O procedimento consiste em colocar dois gramas da amostra em um Erlenmeyer adicionando-se em seguida 25 mL de solução de éter etílico: etanol (2:1) para esse recipiente, agitando-se vigorosamente, adicionando-se em seguida duas gotas de solução alcoólica de fenolftaleína a 1% e por fim, titulando-se com solução aquosa de hidróxido de sódio 0,1 N até viragem do indicador de incolor para uma tonalidade rósea.

O índice de acidez (IA) em mg KOH/g foi calculado a partir da Equação (4.1):

$$IA = (56,1 \times a \times N)/E \quad (4.1)$$

Onde:

a - é o volume de hidróxido de potássio utilizado na titulação em mililitros;

N- é a normalidade da solução de hidróxido de potássio;

E- é o peso da amostra em gramas.

4.3.2 – Índice de Saponificação

Este índice indica a quantidade de hidróxido de potássio (KOH), em miligramas, requerida para saponificar 1 g do óleo utilizado (MORETTO e ALVES, 1986). A determinação do ISK foi feita colocando-se em refluxo, durante 1 hora, 2 g do óleo em estudo com uma solução alcoólica de KOH (4%). Após a completa saponificação deixou-se esfriar e titulou-se com ácido clorídrico a 0,5N, utilizando-se como indicador a fenolftaleína. Foi preparado um branco com todos os reativos exceto a amostra. O ISK foi obtido de acordo com a Equação (4.2):

$$ISK = \left(\frac{(V_B - V_A) \cdot NHCl \cdot FHCl \cdot EqKOH}{P_A} \right) \quad (4.2)$$

onde:

VA – volume de HCl (0,5 N) gasto na titulação da amostra

VB – volume de HCl (0,5 N) gasto na titulação do branco

$NHCl$ – normalidade do HCl

$FHCl$ – fator de padronização do ácido clorídrico

$EqKOH$ – equivalente grama do KOH (56 g / mol)

P_A – peso da amostra em gramas

4.3.3 – Tensão Superficial

Foi utilizado o medidor de tensão superficial CSC-DUNOUY, Interfacial Tensiometer Dynes Per CM. 20 ml da amostra foram necessárias para a medida neste instrumento que apresenta uma balança de torção utilizando um fino fio de torção para aplicar a força necessária para remover um anel de platina da superfície do líquido a ser testado. O fio de torção é fixado por um grampo (K) em uma das extremidades e por uma cabeça giratória acoplada à escala (S) na outra extremidade. A escala graduada possui 90 divisões, cada divisão correspondendo a 1 dyna. O sistema de braços da balança deste modelo de tensiômetro é construído na forma de um paralelograma articulado, tendo um braço vertical (P) e dois braços horizontais. Uma garra (x) cuja abertura é controlada pelo parafuso (N) permite a fixação do sistema de braços para a colocação ou retirada do anel. O anel é fixado na extremidade inferior do braço vertical.

4.3.4 – Teor de Cinzas

A metodologia utilizada foi de acordo com Esteves et al. (1995), que é compatível com a norma ISO 6884. Um cadinho foi aquecido por uma hora a 550°C, resfriado em dessecador e pesado acuradamente com precisão de 0,001g. Pesou-se 10 g da amostra com precisão de 0,001g no cadinho tarado e inseriu-se um pedaço de papel de filtro. A seguir o cadinho foi aquecido lentamente, em chapa de aquecimento, de tal modo que a amostra queimou lentamente e ficou um resíduo escuro. Após esta etapa, o mesmo foi colocado na mufla e incinerado a 550°C por volta de uma hora. Removeu-se o cadinho da mufla, deixando-o resfriar no dessecador e pesou-se com precisão de 0,001g. Depois, o cadinho foi colocado na mufla novamente, e logo que a temperatura de incineração foi alcançada, permaneceu-se por mais 15 minutos. Retirou-se o cadinho da mufla, deixando-o resfriar em

dessecador e o mesmo foi pesado. A etapa de incineração foi repetida até que a diferença entre as duas pesagens sucessivas foi menor que 0,002g. O teor de cinzas é expresso em g/100g de amostra e foi calculado a partir da Equação (4.3):

$$W = \left(\frac{g_2 - g_1}{E} \right) \cdot 100 \quad (4.3)$$

Onde:

g_2 - é o peso do cadinho contendo as cinzas, em gramas;

g_1 - é o peso do cadinho vazio, em gramas;

E - é o peso da amostra, em gramas.

W - teor de cinzas

4.3.5 – Ácidos Graxos Livres

O método adotado por Moretto e Alves (1986) e Esteves (1995) determina a porcentagem de ácidos graxos livres, expressa como ácido oléico, em óleos comuns, brutos e refinados. Determina a qualidade do óleo para consumo ou carburantes e foi calculado a partir da Equação (4.4). Foram pesados aproximadamente 5 g da amostra em um Erlenmeyer e foram adicionados 50 mL de álcool etílico (95,8% de pureza), previamente neutralizado com solução aquosa de NaOH 0,1N, utilizando 0,5 mL de solução etanólica de fenolftaleína a 1% como indicador. Em seguida, aqueceu-se a solução sobre uma placa térmica até apresentar “sinais” de ebulição. Depois titulou-se ainda quente com solução aquosa de NaOH 0,1N, até coloração rósea persistente por 15 segundos.

$$AGL = \left(\frac{V \cdot F \cdot 28,2}{P} \right) \quad (4.4)$$

Em que: V = número de mL de solução de hidróxido de sódio a 0,1 N gasto na solução; F = fator da solução de hidróxido de sódio; P = número de gramas da amostra.

4.3.6 – Umidade

As análises de umidade foram realizadas em Titulador Karl Fisher, atendendo a norma ASTM D 6304, indicada em Regulamento Técnico 01/2008 da ANP.

4.3.7 – Viscosidade

A viscosidade cinemática foi determinada a uma temperatura de 40 °C por meio de um reômetro modelo MARS e marca Thermo Scientific, que atende as normas da ANP (ASTM D445). O mesmo procedimento foi adotado tanto para o óleo como para o biodiesel.

4.3.8 – Ponto de Fulgor

As análises de ponto de fulgor foram realizadas em equipamento Pensky Martens HFP 380 que atende a norma ASTM D 93.

4.3.9 – Poder Calorífico

O poder calorífico de um combustível indica a quantidade de energia desenvolvida pelo combustível por unidade de massa, quando ele é queimado. No caso de um combustível de motores, a queima significa a combustão no funcionamento do motor.

Para esta medida foi utilizada uma bomba calorimétrica, tipo PARR, modelo 134IEE. O calorímetro a volume constante é composto de um recipiente termostático de parede dupla, vaso calorimétrico com capacidade de 3 L, agitador com hélice, termômetro de mercúrio e bomba de combustão com capacidade interna de 0,3 L, contendo na parte superior duas válvulas, sendo uma delas utilizada para a emissão de gases.

4.3.10 – Ponto de Névoa e Fluidez

As análises de ponto de fluidez e névoa foram realizadas em equipamento TANAKA MPC - 102 L (norma ASTM D 97).

4.3.11 – Densidade

As análises de densidade foram realizadas a 20°C em Densímetro Metler Toledo DA 110 M (norma ASTM D 4052).

4.3.12 – Teor de Enxofre

As análises do teor de enxofre foram realizadas em equipamento de Fluorescência de Raios-X Shimadzu (norma ASTM D 4294).

4.3.13 – Teor de Glicerina Livre

A medida do teor de glicerol livre foi feita utilizando-se o método do periodato de sódio de acordo com Coks e Van Rede, 1966. O método consiste na diluição da amostra previamente pesada em 50 mL de água destilada, adição de 5 à 7 gotas de indicador azul de bromotimol P.A.(VETEC, lote 0701382), acidificação com ácido sulfúrico (0,2 N) até pH 4, neutralização com hidróxido de sódio (0,05 N) até coloração azul e adição de 100 mL de periodato de sódio P.A. (60 g/L) (VETEC, lote 0605555). A amostra foi mantida no escuro por 30 minutos foram então adicionados 10 mL de etilenoglicol (98%, Synth, lote 98622), e a mesma foi mantida no escuro por mais 20 minutos. A amostra foi então diluída a volume de 300 mL com água destilada e a titulação realizada com solução de hidróxido de sódio (0,125 N), com auxílio de pHmetro (TECNAL, modelo TEC-3MP) para determinação do pH final de titulação de 6,5 para o branco e 8,1 para a amostra.

O teor de glicerina livre na amostra foi então determinado pela Equação (4.5):

$$TGL(\% p / p) = \frac{9,209N(V_1 - V_2)}{MA} \quad (4.5)$$

onde:

N = normalidade da solução de hidróxido de sódio [N];

V₁ = volume da solução de hidróxido de sódio gasto na titulação da amostra [mL];

V₂ = volume da solução de hidróxido de sódio gasto no branco [mL];

MA = massa da amostra utilizada [g].

4.4 - Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram obtidos em espectrômetro de Marca BOMEM, modelo MB-102, usando disco de KBr, no intervalo de 4000-400 cm⁻¹.

4.5 - Cromatografia Gasosa

A composição química do óleo de algodão foi determinada utilizando um cromatógrafo gasoso equipado com um detector de ionização de chama Varian STAR 3400 CX e coluna capilar DB-23 Agilent (50% cyabopropyl – metlhylopolysiloxane; 30m × 0,25 mm × 0,25µm). O volume de injeção foi de 2µL (sensibilidade do injetor em 12), taxa de split 1:50, temperatura do detector e injetor igual a 280°C e 250°C, respectivamente. A temperatura da coluna foi iniciada em 110 °C permanecendo por 5 minutos nesta condição com taxa de aquecimento de 5 °C/min. até 215 °C e assim permanecendo por 24 minutos (tempo de corrida = 27 minutos).

As análises cromatográficas dos biodieseis foram realizadas no LCL/UFRN em um Cromatógrafo a gás Thermoelectron Corporation, modelo Trace GC-ULTRA, detector FID, 250 °C e pressão de 550 KPa, coluna TR WAX, temperatura do forno de 150 °C e com injetor automático split (com divisão de fluxo). A conversão foi determinada mediante procedimento utilizado pela norma EN 14103, recomendada pela ANP.

4.6 – Estudo Reológico

O método utilizado para obtenção dos parâmetros reológicos é o sistema de cilindros coaxiais, onde um volume de 12 mL de amostra é cisalhada entre as paredes dos cilindros de raio R_2 e R_1 , como mostra a Figura 4.2. A constante de taxa de cisalhamento e tensão cisalhante é calculada de acordo com as Equações (4.6) e (4.7).

$$K_{\dot{\gamma}} = \frac{2}{1 - \left(\frac{R_1}{R_2}\right)^2} \quad (4.6)$$

$$K_{\tau} = \frac{1}{2\pi L - (R_1)^2} \quad (4.7)$$

Onde:

$K_{\dot{\gamma}}$ = Constante de taxa de cisalhamento

K_{τ} = Constante de tensão cisalhante

L = Comprimento do rotor

R_1 = Raio do rotor

R_2 = Raio do copo

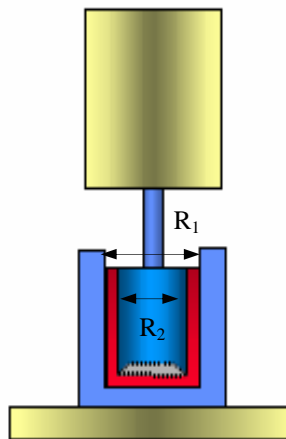


Figura 4.2. Representação esquemática dos cilindros coaxiais

Fonte: Melo, 2008

Os ensaios de reologia foram obtidos a temperatura de 40°C para o óleo de algodão e para os biodiesel metílicos de sódio e potássio com ajuda de um banho acoplado ao Reômetro Mars (Figura 4.3) onde os dados analisados eram enviados para um computador acoplado ao equipamento. Um software, do próprio equipamento, gera os reogramas de tensão por taxa de cisalhamento e aplica os modelos matemáticos de acordo com a escolha do operador.



Figura 4.3. Reômetro Mars

Fonte: Melo, 2008

4.7 – Estudo Térmico

As curvas TG/DTG foram obtidas em um Analisador Térmico DTG 60 Shimadzu, em atmosfera de ar sintético, fluxo de 50 ml.min^{-1} , na razão de aquecimento de $10 \text{ }^{\circ}\text{C.min}^{-1}$, cadinho de alumina, massa de 10 mg, no intervalo de temperatura ambiente a $700 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

As curvas DSC foram obtidas em um Analisador Térmico DSC 2920 TA Instruments, em atmosfera de ar sintético, fluxo de 50 ml.min^{-1} , na razão de aquecimento de $10 \text{ }^{\circ}\text{C.min}^{-1}$, cadinho de alumínio, massa de 6 mg, no intervalo de temperatura de ambiente a $500 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

CAPÍTULO 5

RESULTADOS E DISCUSSÃO

5. Resultados e discussões

Neste capítulo, serão apresentados e discutidos os resultados obtidos da síntese como também da caracterização físico-química do óleo e do biodiesel de algodão, do planejamento experimental e avaliação estatística, da espectroscopia na região do infravermelho (IV), da cromatografia gasosa, do comportamento reológico e da análise térmica.

5.1 – Caracterização do óleo de algodão

Foi realizada a caracterização físico-química do óleo de algodão, onde se constatou que os parâmetros analisados se encontram dentro dos limites desejados (Tabela 5.1) e de acordo com grande parte da literatura bem como para outras oleaginosas no qual o ácido linoléico é o componente majoritário.

Tabela 5.1. Propriedades físico-químicas do óleo de algodão

| Propriedades | Valores | Literatura |
|--|----------|-------------------------|
| Índice de acidez (mg KOH/g) | 0,2 | 1,23 (Algodão)* |
| Ácidos graxos livres (%) | 0,22 | 0,82 (Algodão)* |
| Índice de saponificação (mg KOH/g) | 194,42 | 180-198 (Algodão)** |
| Umidade (ppm) | 980 | - |
| Teor de cinzas (g/100) | traços | - |
| Ponto de fulgor (°C) | 163 | - |
| Poder calorífico (Kcal/Kg) | 9.490,27 | - |
| Glicerina livre (%) | nd | - |
| Tensão superficial (dinas/cm) | 28,0 | - |
| Viscosidade cinemática (mm ² .s ⁻¹) | 35,35 | 31 (Girassol)*** |
| Viscosidade dinâmica (cP) | 32,5 | - |
| Densidade (g/cm ³) | 0,9193 | 0,915-0,923 (Algodão)** |

*Dantas, 2007; **Anvisa; ***Silva, 2005 a.

nd – não detectado

A reação de transesterificação é extremamente influenciada pela qualidade do óleo empregado para este fim (Figura 5.1), ou seja, o óleo tem que apresentar algumas características essenciais dentro dos limites ideais para a reação, principalmente índice de

Ricardo Henrique Rocha de Carvalho, março /2009.

acidez inferior a 2 mg KOH/g de óleo, assim como um baixo teor de umidade e ácidos graxos livres, pois quando essas características físico-químicas estão fora dos limites permitidos, a reação de transesterificação pode ser prejudicada, principalmente via catálise básica, por reações paralelas tais como a reação de saponificação.



Figura 5.1. Óleo de Algodão

Fonte: Pesquisa Direta, 2009.

A Tabela 5.2 fornece a composição do óleo de algodão em termos de ácidos graxos identificados através de cromatografia gasosa. É possível verificar a predominância do ácido linoléico como o componente majoritário do óleo, o que está de acordo com dados da agência nacional de vigilância sanitária (www.anvisa.gov.br).

Tabela 5.2. Composição de ácidos graxos do óleo de algodão

| Componente | Nome | Composição (%) |
|------------|--------------------|----------------|
| C12:0 | Ácido Láurico | 0,036 |
| C14:0 | Ácido Mirístico | 0,761 |
| C16:0 | Ácido Palmítico | 23,991 |
| C16:1 | Ácido Palmitoleato | 0,490 |
| C18:0 | Ácido Estearico | 2,954 |
| C18:1 | Ácido Oléico | 14,450 |
| C18:2 | Ácido Linoléico | 56,621 |
| C18:3 | Ácido Linolênico | 0,204 |
| C20:0 | Ácido Araquídico | 0,274 |
| C22:0 | Ácido Behênico | 0,132 |
| C24:0 | Ácido Lignocérico | 0,086 |

5.2 - Processo de Obtenção do Biodiesel de Óleo de Algodão

Para a reação de transesterificação, a quantidade de óleo foi fixada em 100 gramas, já a quantidade de metanol e a quantidade do catalisador (K-Methylat[®] ou Na-methylat[®]) seguiram os valores do planejamento experimental, de acordo com o intervalo de estudo das variáveis. O óleo foi colocado no reator, sob agitação até a estabilização da condição operacional do sistema (temperatura desejada). Alcançada a temperatura de interesse, os demais reagentes foram introduzidos e foi iniciada a contagem do tempo de reação, fixado em 60 minutos. Depois de decorrido o tempo de reação, foi transferida a mistura para um funil de decantação com o intuito de separar as duas fases.



Figura 5.2. Transesterificação do óleo de algodão

Fonte: Pesquisa Direta, 2009.

Após a reação, deu-se início à etapa de separação do biodiesel da glicerina bruta (Figura 5.3). A Figura 5.3-a mostra o exato instante em que foi retirada a mistura reacional do reator, ou seja, com a glicerina totalmente dispersa no biodiesel. Após 1 hora de decantação já é bem visível as duas fases (Figura 5.3-b) sendo a glicerina a fase inferior e o biodiesel a fase superior. Após 24 horas de decantação, a separação da glicerina e do biodiesel já é total, Figura 5.3-c, o que pode ser constatado através do aspecto translúcido do biodiesel, o que leva a crer que já não há mais glicerina dispersa na fase biodiesel.

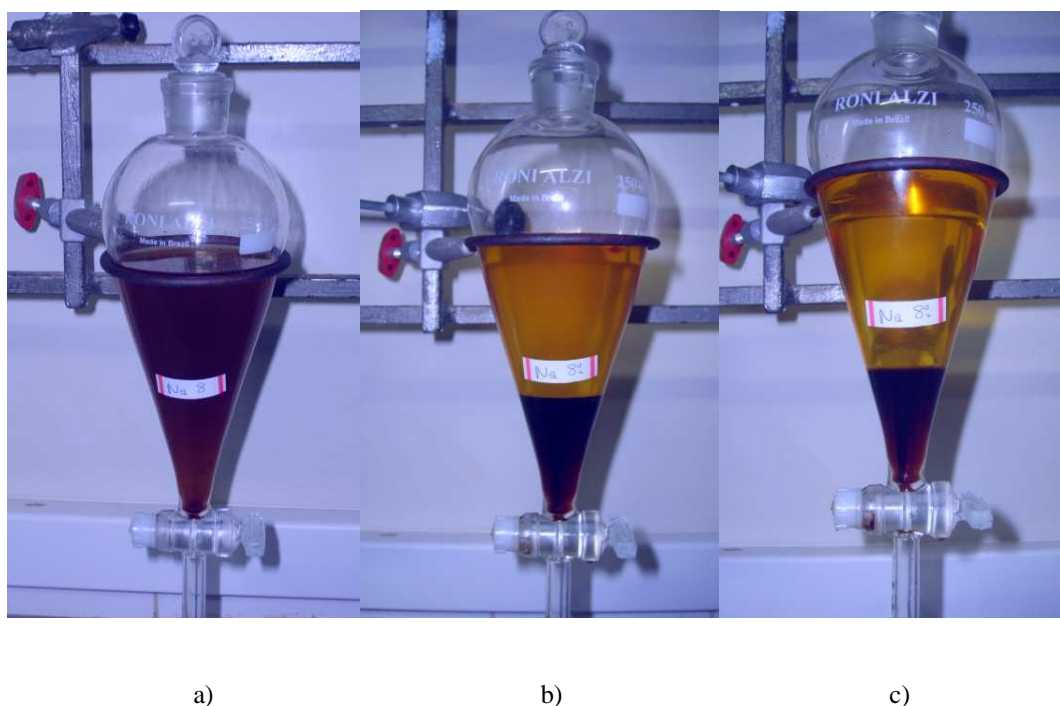


Figura 5.3. Separação da glicerina e do biodiesel

Fonte: Pesquisa Direta, 2009.

Ao término da decantação, a glicerina é então retirada, restando apenas o biodiesel de algodão (Figura 5.4):



Figura 5.4. Biodiesel metílico de algodão após retirar a glicerina

Fonte: Pesquisa Direta, 2009.

A partir daí, o biodiesel foi submetido a um processo de purificação onde os ésteres metílicos foram lavados com água destilada quente, aproximadamente 80 °C, com o intuito de eliminar o álcool remanescente e os resquícios de catalisador.

Após cada lavagem, a água com as impurezas, bem como os sabões que por ventura são formados, foram separados por decantação e depois eliminados. A etapa de lavagem cessou quando a água de lavagem atingiu pH neutro.

Em alguns casos, houve formação de sabão quando o biodiesel foi posto em contato com a água, como é o caso do funil da direita na Figura 5.5. Nesses casos, os sabões foram eliminados com sucessivas lavagens até a água de lavagem sair totalmente límpida, como é o caso do funil da esquerda na mesma figura.

Após a etapa de purificação do biodiesel, é necessário eliminar traços de água, retirou-se a água de lavagem do funil, restando só o biodiesel úmido. A partir daí, se dá o processo de secagem que é feito em duas etapas: na primeira, o biodiesel foi colocado em contato com o sulfato de sódio anidro para que toda ou parte da água remanescente fosse absorvida. Tal processo pode ser bem visualizado através da Figura 5.6:



Figura 5.5. Processo de lavagem do biodiesel

Fonte: Pesquisa Direta, 2009.

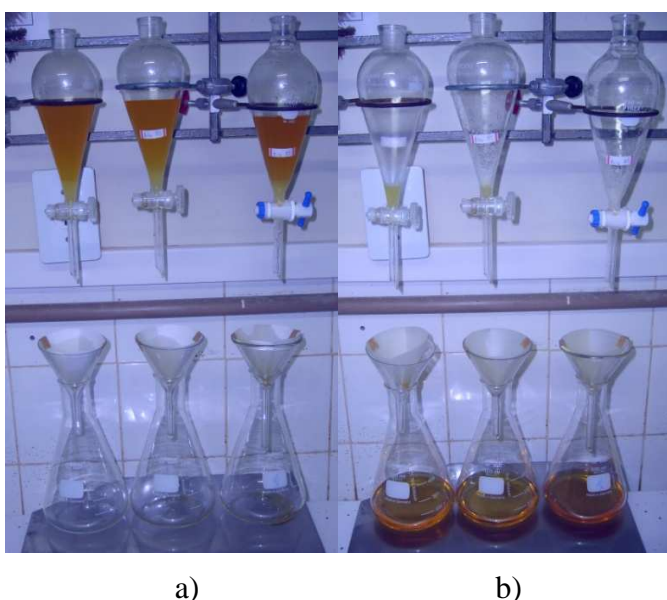


Figura 5.6. Processo de secagem do biodiesel com sulfato de sódio anidro

Fonte: Pesquisa Direta, 2009.

O sulfato de sódio anidro foi colocado diretamente dentro do funil de separação, formando uma espécie de “filtro” que retém as moléculas de água quando o biodiesel passa através deste, Figura 5.6-a, restando ao final apenas o biodiesel “seco”, Figura 5.6-b.

A segunda etapa da secagem foi feita colocando o biodiesel em estufa de circulação de ar a 100 °C durante 20 minutos para eliminar traços de umidade ainda remanescentes. A partir daí, o biodiesel obtido (Figura 5.7) foi armazenado em frasco âmbar para posterior

caracterização. A Figura 5.8 ilustra o fluxograma geral da produção de biodiesel de óleo de algodão.



Figura 5.7. Biodiesel metílico de óleo de algodão

Fonte: Pesquisa Direta, 2009.

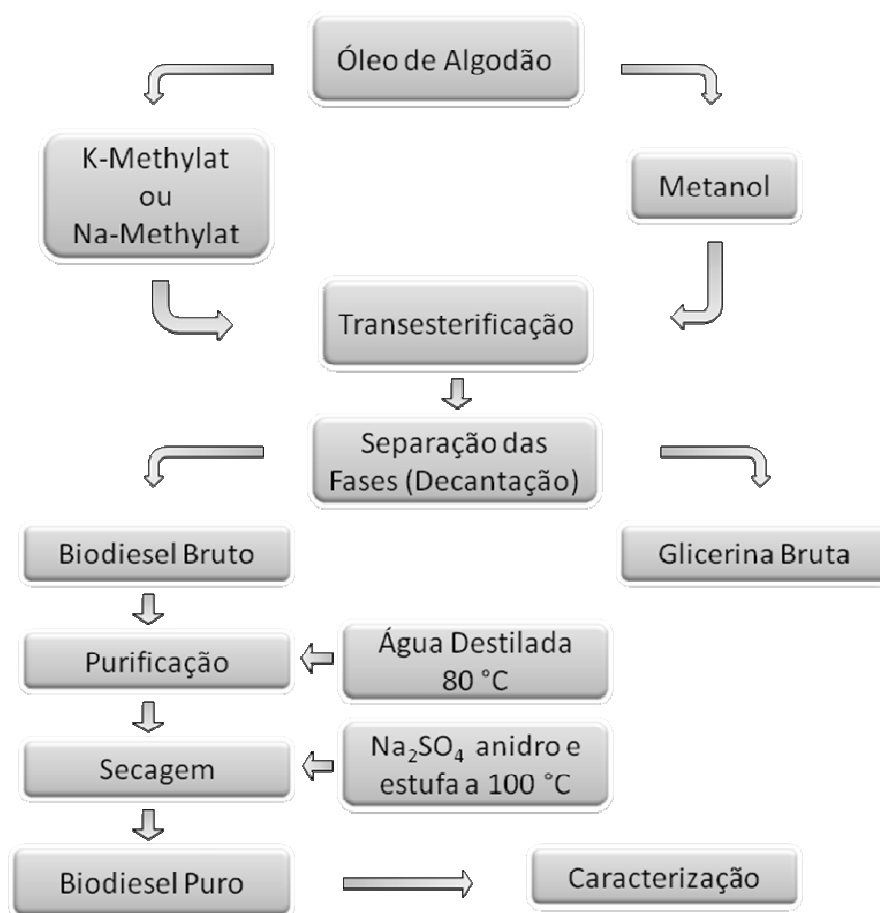


Figura 5.8. Fluxograma geral da produção de biodiesel de óleo de algodão

Fonte: Pesquisa Direta, 2009.

5.3 – Planejamento Fatorial Estatístico

Um planejamento fatorial 2^3 foi elaborado visando extrair o máximo de informações do processo de transesterificação, já que o caso em estudo se trata de um processo inicial de otimização. Tal planejamento foi capaz de avaliar a influência das variáveis na conversão de biodiesel bem como de propor um modelo matemático que representasse a produção de biodiesel metílico utilizando os catalisadores comerciais de sódio e potássio, além de determinar as condições ótimas que se deu a reação de transesterificação em cada caso, ou seja, o ponto em que se obtiveram as maiores conversões.

5.3.1 – Influência das variáveis de processo – biodiesel metílico de sódio

Os dados de conversão obtidos experimentalmente através da transesterificação do óleo de algodão utilizando-se o Na-Methylat[®] como catalisador estão contidos na matriz das variáveis independentes e de resposta para planejamento fatorial 2^3 com triplicata no ponto central (matriz padrão), Tabela 5.3. Tais dados foram submetidos a uma regressão linear utilizando o Statistica 7.0, onde foi possível calcular os efeitos de cada variável (Tabela 5.4).

Tabela 5.3. Matriz padrão (Planejamento Fatorial 2^3 com triplicata no ponto central)

| Experimento | RM O/A | T(°C) | Cat (%) | Conversão (%) |
|-------------|--------|-------|---------|---------------|
| 1 | 1:6 | 40 | 0,5 | 94,879 |
| 2 | 1:8 | 40 | 0,5 | 96,656 |
| 3 | 1:6 | 60 | 0,5 | 89,360 |
| 4 | 1:8 | 60 | 0,5 | 90,320 |
| 5 | 1:6 | 40 | 1 | 95,769 |
| 6 | 1:8 | 40 | 1 | 96,796 |
| 7 | 1:6 | 60 | 1 | 87,420 |
| 8 | 1:8 | 60 | 1 | 90,340 |
| 9 | 1:7 | 50 | 0,75 | 92,519 |
| 10 | 1:7 | 50 | 0,75 | 94,919 |
| 11 | 1:7 | 50 | 0,75 | 95,847 |

A cromatografia gasosa mostrou que o melhor resultado encontrado com relação à conversão se deu nas seguintes condições: razão molar óleo/álcool (1:8), temperatura de 40°C e 1% de catalisador Na-Methylat, alcançando uma conversão de 96,79%.

Na Tabela 5.4, estão listados os principais efeitos para o processo. A única variável que causou alteração significativa na variável resposta (conversão) foi a temperatura, o que pode ser constatado na Tabela 5.3, logo o efeito da temperatura foi o único significativo estatisticamente para o nível de 95% de confiança.

Tabela 5.4. Efeitos calculados no Statística 7.0 para Planejamento Fatorial 2³

| Fator | Efeitos Estimados; Var.:X; R2=0,87531; | | | | | | | |
|-------------------|--|--------------------|----------|---------|----------|---------|---------|------------------|
| | Efeito | Er. Pdr. Er. Pr | t(2) | p | -95,% | +95,% | Coef. | Er. Pdr Coef. |
| Mean/Interc. | 93,1658 | 0,5178 | 179,9209 | 0,00003 | 90,9378 | 95,3938 | 93,1658 | 0,5178 |
| RM | 1,6722 | 1,2144 | 1,3770 | 0,30237 | -3,5528 | 6,8973 | 0,8361 | 0,6072 |
| T (°C) | -6,6648 | 1,2144 | -5,4882 | 0,03163 | -11,8898 | -1,4397 | -3,3324 | 0,6072 |
| RM vs Cat (%) | 0,3023 | 1,2144 | 0,2489 | 0,82667 | -4,9228 | 5,5273 | 0,1511 | 0,6072 |
| T (°C) vs Cat (%) | -0,7387 | 1,2144 | -0,6083 | 0,60485 | -5,9638 | 4,4863 | -0,3694 | 0,6072 |

RM = Razão molar; T = Temperatura; Cat (%) = Percentual de catalisador

Os efeitos indicam o percentual de aumento ou diminuição da conversão de biodiesel representada pelos sinais de positivo e negativo respectivamente, ou seja, quando aumentamos a temperatura de 40 até 60 °C, a conversão irá diminuir em média, 6,66%. Resultado este de acordo aos encontrados por Melo et al. (2007b) que afirmam que a queda na taxa de conversão com o aumento da temperatura se deve provavelmente pela formação de produtos indesejáveis como o sabão, devido a uma possível hidrólise do éster e posterior saponificação, já que se trata de catálise básica. Vale e Silva (2007) chegaram à conclusão que a melhor temperatura para a reação de transesterificação é 40°C, utilizando diversas oleaginosas, inclusive o algodão. O aumento da razão molar óleo/álcool elevou de forma singela o percentual de ésteres, havendo um aumento na conversão de 1,67% em média, resultado similar ao encontrado por Melo et al. (2007b), que aumentou a conversão quando elevou a razão molar óleo/álcool de 1:4,5 para 1:7,5.

Da mesma forma ocorreu com o efeito combinado desta variável com o percentual de catalisador, havendo um aumento pouco relevante da conversão de 0,3% em média. O efeito combinado do percentual de catalisador e da temperatura também teve pouca relevância para

o processo, diminuindo a conversão em média, 0,73 %. Isto pode ser constatado em termos de probabilidade através do diagrama de Pareto (Figura 5.9), o qual ilustra os efeitos das variáveis estudadas individualmente bem como suas interações, de duas a duas, no que diz respeito à conversão em biodiesel. O efeito será tão significativo quanto mais à direita da linha vermelha ele estiver, no nível de significância de 95 % de confiança e menos significativo quanto mais à esquerda da linha vermelha estiver, logo nota-se que somente a temperatura pode ser considerada como uma variável relevante para o processo.

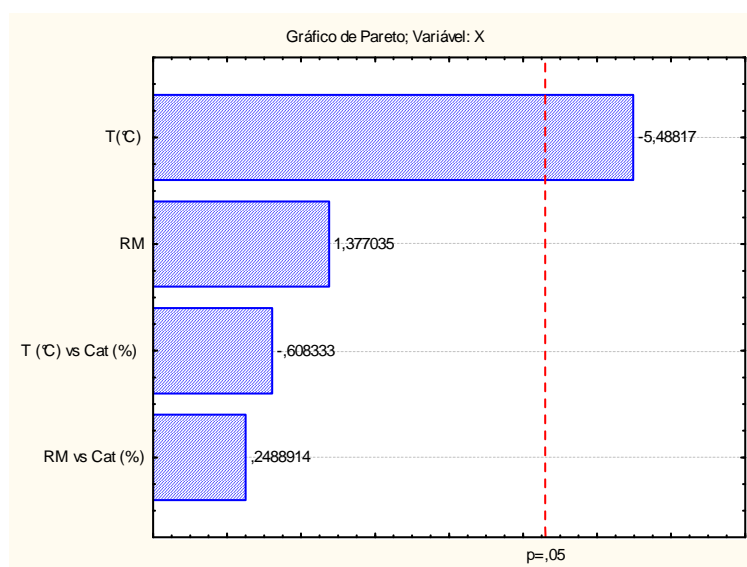


Figura 5.9. Gráfico de Pareto

Fonte: Pesquisa Direta, 2009

Com a regressão dos dados utilizando-se o Statistica 7.0, obteve-se um modelo matemático (Equação 5.1) para a conversão da reação de transesterificação considerando o intervalo de probabilidade de 95% de confiança. Tal modelo foi retirado da tabela dos efeitos (Tabela 5.4).

$$X (\%) = 93,165 - 3,33 T + 0,836 RM + 0,151 RM.Cat - 0,359 T.Cat \quad (5.1)$$

O coeficiente de correlação R^2 ajustado para o modelo representado pela Equação (5.1) foi de 0,875, o que demonstra uma regressão consideravelmente satisfatória e que é ilustrada pela Figura 5.10, onde se visualiza uma boa correlação entre os valores preditos pelo

modelo e os valores observados, pois se observa uma aglomeração considerável dos pontos em torno da reta representativa do modelo.

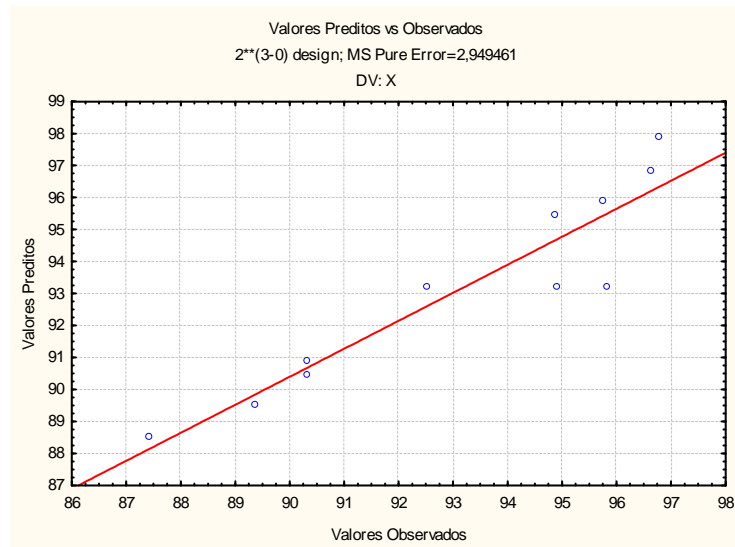


Figura 5.10. Valores preditos pelo modelo versus valores observados

Fonte: Pesquisa Direta, 2009

A Figura 5.11 apresenta o gráfico dos resíduos, onde também fica evidente a validade do modelo e a significância da regressão, pois mostra uma boa flutuação dos pontos em torno do ponto zero, onde também é possível perceber que o modelo deixou poucos resíduos, pois de acordo com Barros Neto et al., 2006, tão mais significativo será o modelo quanto menos resíduos ele deixar.

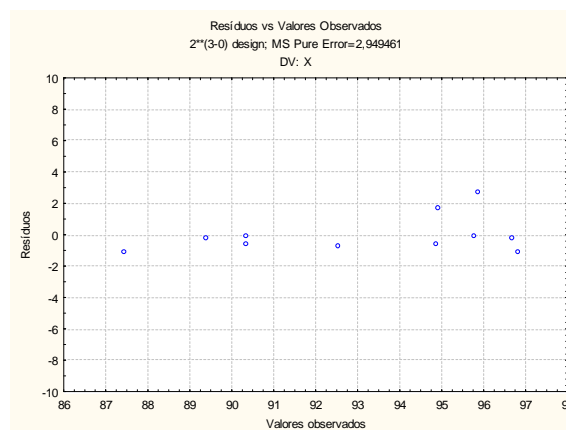


Figura 5.11. Resíduos dos valores de conversão em biodiesel

Fonte: Pesquisa Direta, 2009

A Figura 5.12 apresenta uma superfície de resposta plotada em função das variáveis que maximizem a conversão e isso ocorreu quando foi plotada a temperatura, já que foi o efeito mais significativo, em função do percentual de catalisador. Observa-se que a superfície de resposta (conversão) apresenta uma inclinação bastante pronunciada em direção ao seu ponto máximo (ótimo) quando há uma diminuição da temperatura e um aumento no percentual de catalisador.

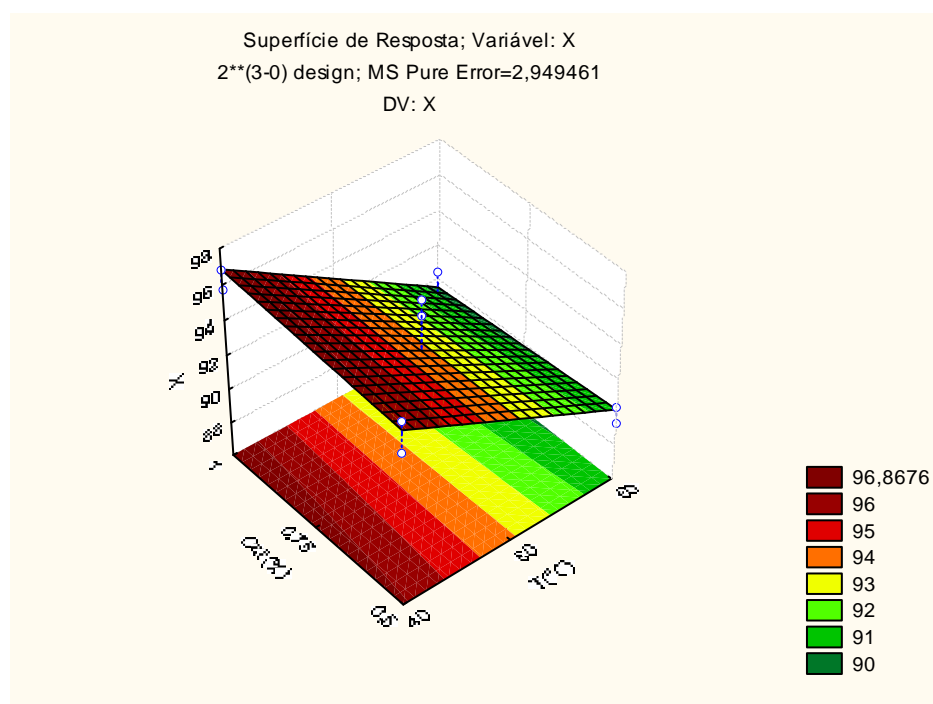


Figura 5.12. Superfície de resposta em função da temperatura vs catalisador

Fonte: Pesquisa Direta, 2009

A significância estatística foi determinada através da análise de variância para o modelo e é apresentada na Tabela 5.5. O valor da razão entre o F calculado (MQ_R/MQ_f) e o $F_{4,6}$ (tabelado) foi maior que 1, (valor encontrado = 2,33) significando que a regressão obtida é estatisticamente significativa sob o ponto de vista do teste F, porém não serve para fins preditivos de acordo Barros Neto et. al. (1996), pois para tanto, seria necessário que o F calculado fosse no mínimo 5 vezes superior ao F tabelado, condição esta que não é satisfeita.

Mesmo sendo o modelo estatisticamente significativo, faz-se necessário o teste F devido a falta de ajuste para verificar se o modelo está ou não bem ajustado aos dados experimentais. Neste teste, a razão entre o F_{calc} e o $F_{4,2}$ (tabelado) deve ser menor que 1 (valor encontrado = 0,034). Isto pode ser verificado na Tabela 5.5, já que o F_{calc} é bem menor que o $F_{4,2}$ (tabelado). Isto significa que o modelo está bem ajustado às respostas do planejamento fatorial, além de ser um modelo significativo sob o ponto de vista estatístico.

Tabela 5.5. Análise de variância para transesterificação de óleo de algodão

| Fonte de Variação | Soma Quadrática | N g.l. | Média Quadrática | F _{calc} (95%) | F _{tab} (95%) |
|-------------------|-----------------|--------|------------------|-------------------------|------------------------|
| Regressão | 95,7048 | 4 | 23,93 | 10,54 | 4,53 |
| Resíduos | 13,6340 | 6 | 2,27 | - | - |
| Falta de Ajuste | 7,7350 | 4 | 1,93 | 0,65 | 19,25 |
| Erro Puro | 5,8989 | 2 | 2,95 | - | - |
| Total | 109,3388 | 10 | - | - | - |

% de variação explicada 0,875

% máxima de variação explicável 0,946

É possível então concluir que as respostas estão bem ajustadas ao modelo linear. Parte dos resíduos deixados pelo modelo se deve aos erros aleatórios, muitas vezes atribuídos à imprecisão dos equipamentos e medidas feitas durante os procedimentos laboratoriais. Outras vezes, tais resíduos podem ser atribuídos à falta de ajuste do modelo, o que não é constatado pelo teste F, ou seja, devido aos erros aleatórios, o modelo não é capaz de cobrir toda faixa de variação dos fatores estudados. Para um intervalo de 95% de confiança, o modelo se mostra satisfatório estatisticamente, porém incapaz de fazer previsões da conversão de biodiesel dentro dos intervalos de interesse para cada fator já que se trata de um modelo empírico.

5.3.2 – Influência das variáveis de processo – biodiesel metílico de potássio

Os dados de conversão obtidos experimentalmente através da transesterificação do óleo de algodão utilizando-se o K-Methylat[®] como catalisador estão contidos na matriz padrão para planejamento fatorial 2^3 com triplicata no ponto central, Tabela 5.6. Da mesma

forma, esses dados foram submetidos a uma regressão linear utilizando o Statistica 7.0, onde foi possível calcular os efeitos de cada variável (Tabela 5.7).

Tabela 5.6. Matriz padrão (Planejamento Fatorial 2^3 - K-Methylat)

| Experimento | RM O/A | T(°C) | Cat (%) | Conversão (%) |
|-------------|--------|-------|---------|---------------|
| 1 | 1:6 | 40 | 0,5 | 95,163 |
| 2 | 1:8 | 40 | 0,5 | 94,813 |
| 3 | 1:6 | 60 | 0,5 | 94,565 |
| 4 | 1:8 | 60 | 0,5 | 95,020 |
| 5 | 1:6 | 40 | 1 | 95,412 |
| 6 | 1:8 | 40 | 1 | 95,245 |
| 7 | 1:6 | 60 | 1 | 95,042 |
| 8 | 1:8 | 60 | 1 | 95,655 |
| 9 | 1:7 | 50 | 0,75 | 94,902 |
| 10 | 1:7 | 50 | 0,75 | 94,737 |
| 11 | 1:7 | 50 | 0,75 | 95,276 |

Para o K-Methylat a cromatografia gasosa mostrou que o melhor resultado com relação à conversão se deu nas seguintes condições: razão molar óleo/álcool (1:8), temperatura de 60°C e 1% de catalisador K-Methylat, alcançando uma conversão de 95,65%.

Na Tabela 5.7, estão listados os efeitos para o processo. Para este caso, conversão de biodiesel utilizando o K-Methylat como catalisador, a alteração na variável resposta (conversão) foi muito pequena. Nota-se claramente que as conversões em todos os pontos (Tabela 5.6) são muito próximas, o que evidencia que apesar das mudanças nas condições operacionais, a variável resposta não alterou de forma significativa. Isto pôde ser constatado através dos efeitos calculados pelo Statística 7.0 para o nível de 95% de confiança.

Tabela 5.7. Efeitos calculados no Statística 7.0 para Planejamento Fatorial 2³

| Fator | Efeitos Estimados; Var.:X; R2=0,77428; | | | | | | | |
|------------------|--|--------------------|----------|---------|---------|---------|---------|------------------|
| | Efeito | Er. Pdr. Er. Pr | t(2) | p | -95,% | +95,% | Coef. | Er. Pdr Coef. |
| Mean/Interc. | 95,0753 | 0,0833 | 141,7896 | 0,00000 | 94,7170 | 95,4335 | 95,0753 | 0,0833 |
| RM | 0,1373 | 0,1953 | 0,70283 | 0,55495 | -0,7030 | 0,9775 | 0,0686 | 0,0976 |
| Cat (%) | 0,4478 | 0,1953 | 2,29283 | 0,14888 | -0,3925 | 1,2880 | 0,2239 | 0,0976 |
| RM x T (°C) | 0,3968 | 0,1953 | 2,03167 | 0,17926 | -0,4435 | 1,2370 | 0,1984 | 0,0976 |
| T (°C) x Cat (%) | 0,1083 | 0,1953 | 0,55433 | 0,63507 | -0,7320 | 0,9485 | 0,0541 | 0,0976 |

A análise estatística não identificou efeito significativo para o processo, o que também revela a eficiência do catalisador, não deixando a conversão cair mesmo quando as condições de processo são alteradas.

O efeito do catalisador foi o que mostrou um resultado mais pronunciado, aumentando a conversão em média, 0,447%, ainda assim pouco relevante para o processo. O efeito da razão molar quando combinado com o da temperatura aumentou a conversão em média, 0,396 %, ou seja, apesar da pequena influência, quando aumentamos a razão molar de 1:6 para 1:8 a conversão aumentou.

Obviamente que esses valores dos efeitos supracitados estão muito aquém dos que seriam necessários para torná-los significativos, isso fica claro ao analisarmos os valores de “p” na Tabela 5.7, calculados pelo Statística 7.0. Tais valores ficaram muito acima do permitido para um nível de 95% de confiança ($p = 0,05$), confirmando assim a pouca influência das variáveis.

Porém, cabe sempre ressaltar o intervalo estudado para cada uma dessas variáveis, ou seja, para a faixa estudada tais efeitos não foram significativos, o que não quer dizer que também assim seriam para uma faixa maior. Provavelmente o resultado seria outro se aumentássemos a faixa de operação para cada fator, pois a probabilidade estatística da variável repostada ser alterada por tais fatores aumentaria consideravelmente em detrimento de um maior range operacional.

É possível constatar através do diagrama de Pareto (Figura 5.13), o qual ilustra os efeitos das variáveis estudadas, a pouca influência das variáveis para este caso, pois todos os efeitos ficaram bem a esquerda da linha vermelha que delimita o nível de significância de 95 % de confiança.

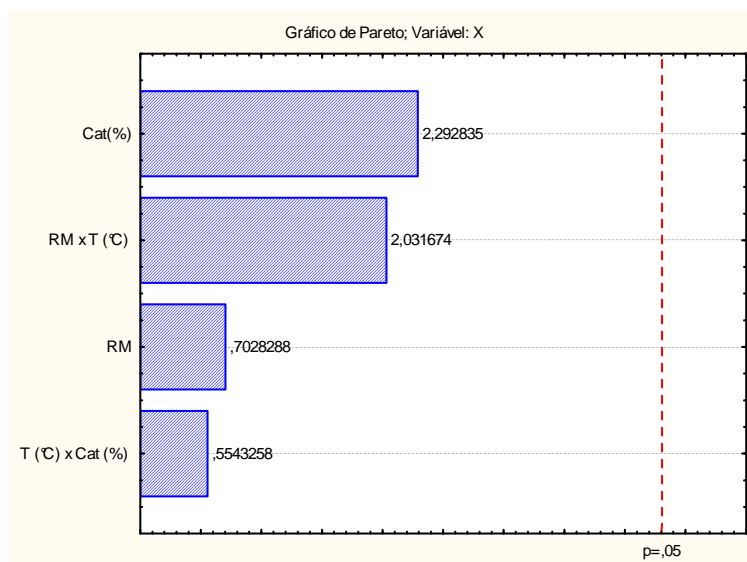


Figura 5.13. Gráfico de Pareto

Fonte: Pesquisa Direta, 2009

Os dados foram submetidos a uma regressão linear utilizando-se o Statistica 7.0 com o intuito de obter um modelo matemático (Equação 5.2) que representasse o processo de transesterificação considerando o intervalo de probabilidade de 95% de confiança. Tal modelo foi retirado da tabela dos efeitos (Tabela 5.7).

$$X (\%) = 95,433 + 0,198 \text{ RM. T} + 0,223 \text{ Cat} + 0,068 \text{ RM} + 0,054 \text{ T.Cat} \quad (5.2)$$

O coeficiente de correlação R^2 ajustado para o modelo apresentado pela Equação (5.2) foi de 0,77, um resultado pouco satisfatório e que demonstra uma má qualidade no ajuste. Pode se verificar a má qualidade do ajuste do modelo através da Figura 5.14, não havendo concordância satisfatória entre os valores preditos pela equação e os observados experimentalmente.

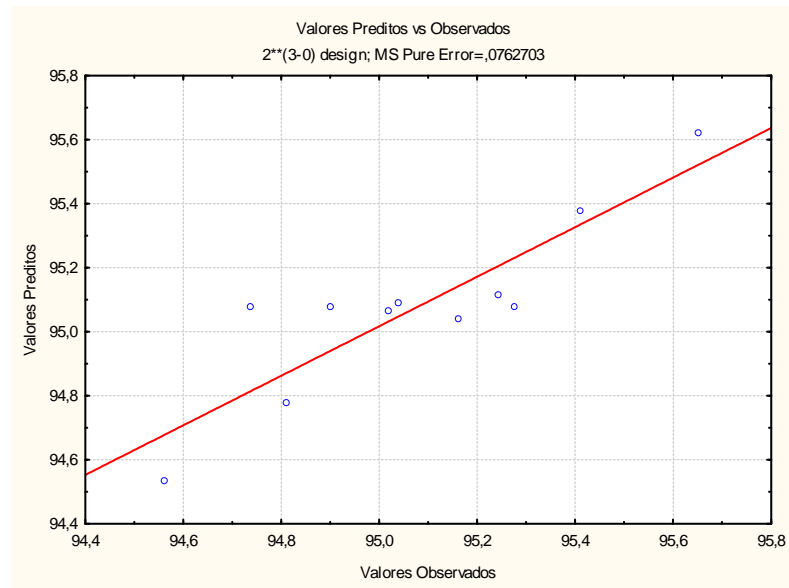


Figura 5.14. Valores preditos pelo modelo vs observados

Fonte: Pesquisa Direta, 2009

Apesar da baixa percentagem de variação explicada pela regressão (0,77), o valor do F calculado devido à falta de ajuste, a partir da tabela de análise de variância correlação, foi 0,24, muito baixo quando comparado com o F tabelado 19,25. Este resultado está em conformidade com o comportamento dos resíduos, Figura 5.15, o que sugere uma importante interferência dos erros aleatórios nos resultados da análise de variância do modelo ajustado às observações experimentais da conversão de óleo de algodão em biodiesel.

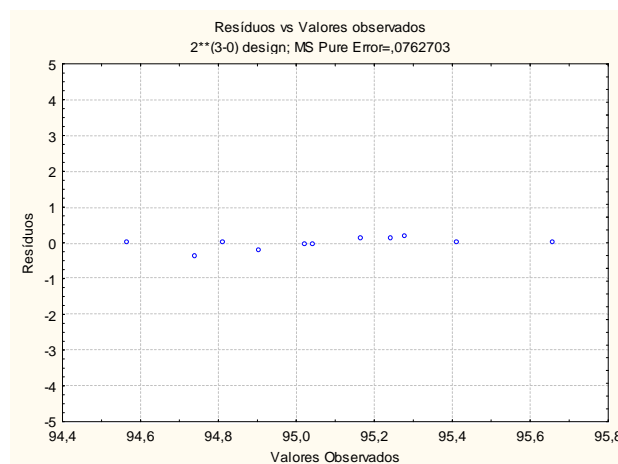


Figura 5.15. Resíduos dos valores de conversão em biodiesel

Fonte: Pesquisa Direta, 2009

O valor da razão entre o F calculado, apresentado na Tabela 5.8, e o $F_{4,6}$ (tabelado) foi pouco superior a 1 (valor encontrado =1,13), valor este que praticamente coincide com o menor valor para o qual uma regressão é considerada significativa ($F_{\text{cal}}/F_{\text{tab}} > 1$), Barros Neto, 1996.

Tabela 5.8. Análise de variância para transesterificação de óleo de algodão

| Fonte de Variação | Soma Quadrática | N g.l. | Média Quadrática | F _{calc} (95%) | F _{tab} (95%) |
|-------------------|-----------------|--------|------------------|-------------------------|------------------------|
| Regressão | 0,776893 | 4 | 0,19 | 5,15 | 4,53 |
| Resíduos | 0,22648 | 6 | 0,04 | - | - |
| Falta de Ajuste | 0,073935 | 4 | 0,02 | 0,24 | 19,25 |
| Erro Puro | 0,152541 | 2 | 0,08 | - | - |
| Total | 1,00337 | 10 | - | - | - |

% de variação explicada 0,77

% máxima de variação explicável 0,85

Podemos então constatar a inadequação do modelo, mesmo apresentando poucos resíduos e pouquíssima falta de ajuste de acordo com o teste F, indicando com isso, que tal modelo sofre severa influência dos erros aleatórios. Tal inadequação do modelo, não representando às observações experimentais de forma satisfatória, sugere a ampliação do planejamento fatorial bem como os intervalos dos fatores estudados.

5.4 – Cromatografia gasosa

O teor de ésteres metílicos presente nos biodieseis metílicos de sódio e potássio foi determinado por cromatografia gasosa (Tabela 5.9).

A cromatografia gasosa indicou um maior teor para os ésteres linoleato de metila seguido do palmitato de metila (os apêndices II e III apresentam os cromatogramas característicos dos biodieseis metílicos de sódio e potássio respectivamente). A maior conversão foi obtida para o biodiesel utilizando-se do Na-methylat como catalisador, atingindo um teor de ésteres de 96,79%. O biodiesel metílico de potássio obteve como melhor resultado um teor de ésteres de 95,65%.

Tabela 5.9. Composição de ésteres dos biodieseis metílicos de sódio e potássio

| Ésteres Metílicos | Percentual (%) | |
|----------------------|-----------------------------|--------------------------------|
| | Biodiesel Metílico de Sódio | Biodiesel Metílico de Potássio |
| Caprilato (C8:0) | 0,0260 | 0,0240 |
| Laureato (C12:0) | 0,0110 | 0,0100 |
| Miristato (C8:0) | 0,7000 | 0,6970 |
| Palmitato (C16:0) | 22,5080 | 22,3210 |
| Palmitoleato (C16:1) | 0,5480 | 0,5570 |
| Estearato (C18:0) | 2,0610 | 0,4310 |
| Oleato (C18:1) | 14,4740 | 17,0470 |
| Linoleato (C18:2) | 51,2960 | 52,6150 |
| Linolenato (C18:3) | 0,3220 | 0,3790 |
| Araquidato (C20:0) | 0,2560 | 0,2670 |
| Behenato (C22:0) | 0,5680 | 0,1510 |
| Erucidato (C22:1) | 1,2210 | 0,1080 |
| Lignocerato (C24:0) | 0,0450 | 0,0220 |
| Outros | 2,7600 | 1,0270 |
| Total | 96,7960 | 95,6560 |

As elevadas conversões de ésteres verificadas na Tabela 5.9, confirmam a eficiência dos catalisadores comerciais Na-Methylat e K-Methylat no processo de transesterificação via rota metílica. O fato de estes catalisadores serem anidros favorece a elevadas conversões, uma vez que a presença de água provoca reações paralelas de saponificação, causando com isso uma queda no percentual de ésteres.

O maior percentual de ésteres metílicos obtidos se deu quando foi utilizado o Na-Methylat como catalisador, 96,796%, com isso, o biodiesel metílico de sódio se encontra dentro do limite mínimo exigido pela Norma Européia EN 14103 que é um teor de ésteres de 96,5%, valor este um pouco acima do obtido quando se utilizou o K-Methylat no processo, 95,656%, ficando este fora das especificações, apesar do excelente desempenho.

5.5 – Espectroscopia de absorção na Região do Infravermelho

A técnica de espectroscopia de absorção na região do infravermelho foi utilizada para avaliar qualitativamente e identificar, a partir de suas bandas características, os produtos formados no processo de transesterificação. A Figura 5.16 mostra o espectro do óleo de algodão que está de acordo com Blayo et al. (2001) apud Dantas (2006a), onde é possível identificar uma banda de absorção de intensidade forte referente ao grupo carbonila (C=O) em torno de 1740 cm^{-1} , assim como também uma banda de intensidade média em 1165 cm^{-1} da ligação C-O também característica dos ésteres. Vale salientar a baixa umidade do óleo de algodão empregado na transesterificação, pois se observa a ausência de banda larga em torno de $2500\text{-}3300\text{ cm}^{-1}$.

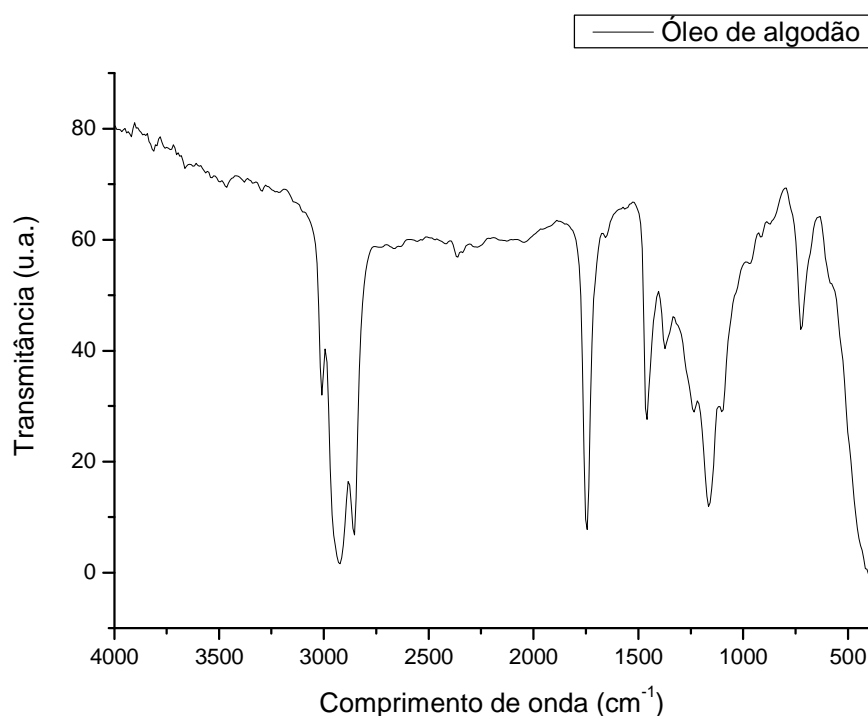


Figura 5.16. Espectro de infravermelho do óleo de algodão

Fonte: Pesquisa Direta, 2009

Na Figura 5.17, têm-se os espectros de infravermelho dos biodieseis metílico de algodão obtido utilizando-se o Na-methylat (biodiesel metílico de sódio) e o K-Methylat (biodiesel metílico de potássio) como catalisadores.

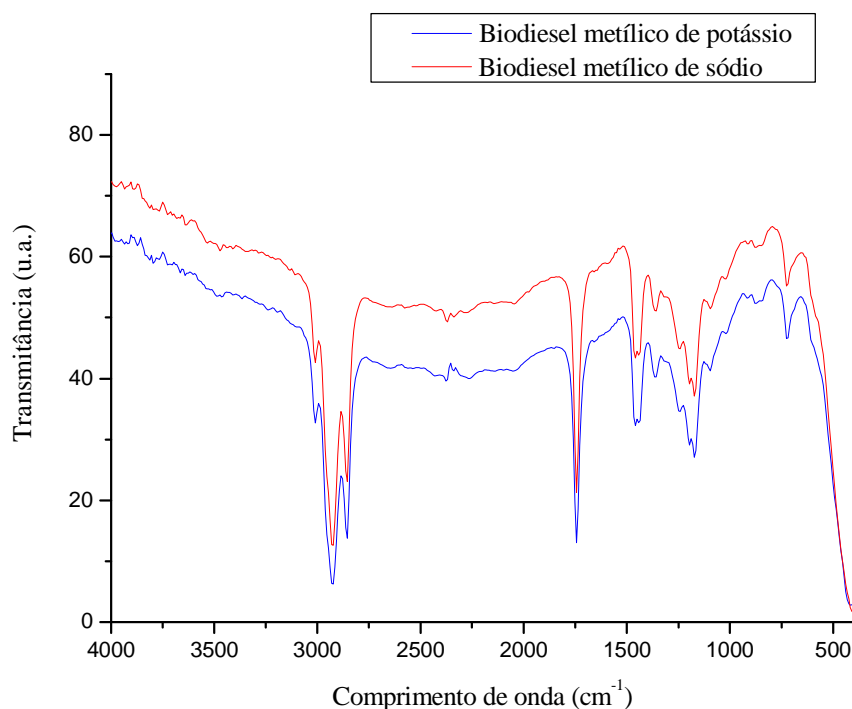


Figura 5.17. Espectro infravermelho dos biodieseis metílicos de sódio e potássio

Fonte: Pesquisa Direta, 2009

A intensidade das bandas foi semelhante para ambos os casos, alterando-se a intensidade de transmitância. É possível identificar uma banda forte devido à deformação axial do grupo carbonila (C=O) referente ao éster entre 1735,8 e 1743,5 cm^{-1} , e ainda duas bandas médias em 1172 e em 1196 cm^{-1} referentes à deformação axial da ligação C-O, característica dos ésteres.

Também é possível notar a presença do grupo $(\text{CH}_2)_n$ em 725 cm^{-1} bem como a baixa umidade dos biodieseis, evidenciada pela ausência de banda larga entre 2500-3300 cm^{-1} , confirmando a eficiência no processo de secagem. Vale salientar que nos espectros dos biodieseis metílicos, aparecem bandas de intensidades fracas entre 840-1126 cm^{-1} atribuídas às vibrações de estiramentos assimétricos da ligação entre o carbono e o oxigênio (C-O) do grupo O-C-C. Tais bandas não foram observadas nos espectros do óleo, pois são características somente dos ésteres, o que está de acordo com Alves et al. (2006).

5.6 – Caracterização físico-química do biodiesel

Observa-se na Tabela 5.10 que todos os parâmetros físico-químicos dos biodieseis metílicos de sódio e potássio estão dentro dos limites estabelecidos no Regulamento Técnico 01/2008 da Resolução N° 7 de 20/03/2008 da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), exceto o teor de ésteres do biodiesel metílico de potássio.

Tabela 5.10. Propriedades físico-químicas dos biodieseis metílicos de sódio e potássio

| Propriedades | Biodiesel metílico de sódio | Biodiesel metílico de potássio | Regulamento Técnico 01/2008 da ANP |
|---|------------------------------------|---------------------------------------|---|
| Índice de acidez (mg KOH/g) | 0,27 | 0,26 | 0,5 |
| Umidade (ppm) | 463 | 474 | 500 |
| Densidade (g/cm ³) | 0,8796 | 0,8824 | 0,85-0,9 |
| Ponto de fulgor (°C) | 144 | 171 | Mín. 100 °C |
| Teor de enxofre (mg/Kg) | 0 | 0 | Máx. 50 |
| Ponto de entupimento de filtro a frio (°C) | 4 | 4 | Anotar |
| Poder calorífico (Kcal/Kg) | 9.638,48 | 9.276,86 | - |
| Tensão Superficial (Dyn/cm) | 21,4 | 26,9 | - |
| Viscosidade cinemática a 40 °C (mm ² /s) | 5,28 | 5,49 | 3,0 – 6,0 |
| Ponto de fluidez (°C) | 4 | 4 | - |
| Teor de éster (%) | 96,79 | 95,65 | Mín. 96,5 |
| Ponto de névoa (°C) | 5 | 6 | - |

5.7 – Estudo Térmico

5.7.1 – Perfil Termogravimétrico

As curvas TG/DTG representam o perfil termogravimétrico do óleo de algodão bem como dos biodieseis metílicos de sódio e potássio e foram obtidas em atmosfera de ar sintético, na razão de aquecimento de 10 °C/min. e fluxo de 50 ml.min⁻¹.

As curvas TG/DTG do óleo de algodão apresentaram três etapas de perda de massa atribuídas à volatilização e/ou decomposição dos triacilglicerídeos (Figura 5.18). A primeira etapa ocorreu entre 252 a 393 °C, com perda de massa 55,5%. A segunda etapa ocorreu entre 393 e 458 °C, com perda de massa de 31,3% e a terceira etapa entre 458 a 581 °C, com perda de massa de 13,1%.

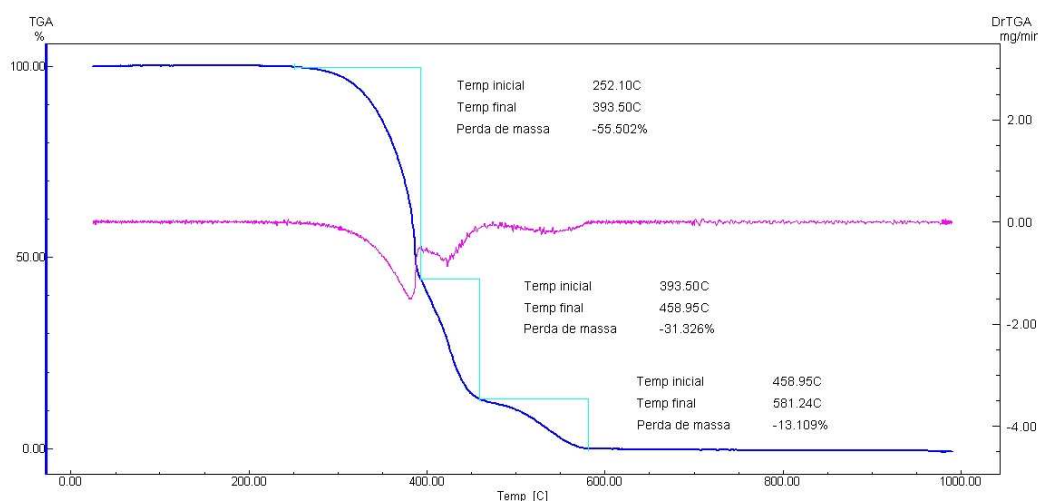


Figura 5.18. Curvas TG/DTG do óleo de algodão, razão de aquecimento de 10°C/min. sob atmosfera de ar sintético

Fonte: Pesquisa Direta, 2009

As curvas TG/DTG do biodiesel de algodão com catalisador Na-Methylat (biodiesel metílico de sódio) apresentaram duas etapas de perda de massa atribuídas à volatilização e/ou decomposição dos ésteres metílicos, principalmente o linoleato e o palmitato de metila (Figura 5.19). A primeira etapa ocorreu entre 130 a 251 °C, com perda de massa 91,8% e a segunda etapa entre 251 e 502 °C, com perda de massa de 6%.

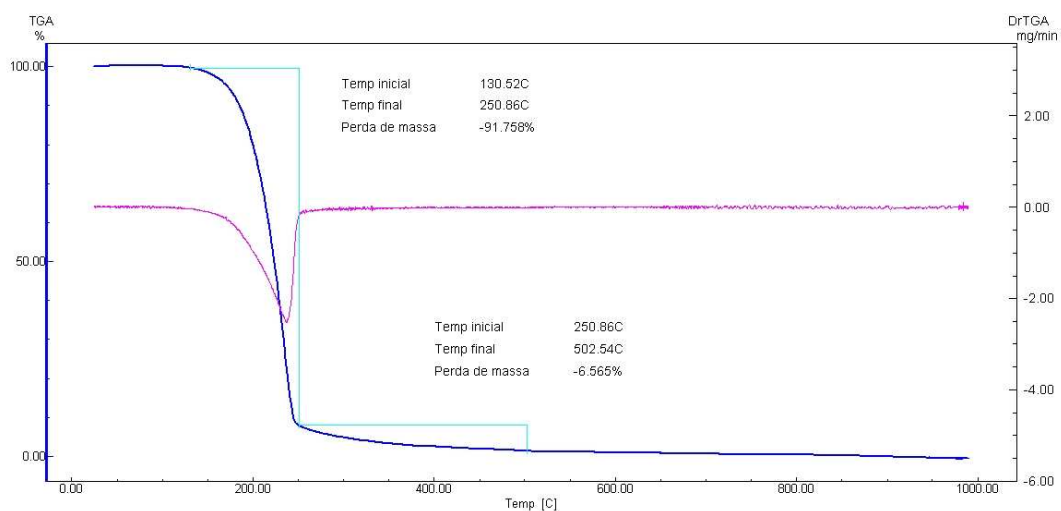


Figura 5.19. Curvas TG/DTG do biodiesel metílico de sódio, razão de aquecimento de 10°C/min. sob atmosfera de ar sintético

Fonte: Pesquisa Direta, 2009

As curvas TG/DTG do biodiesel de algodão com catalisador K-Methylat (biodiesel metílico de potássio) apresentaram duas etapas de perda de massa atribuídas à volatilização e/ou decomposição dos ésteres metílicos, principalmente o linoleato e o palmitato de metila (Figura 5.20). A primeira etapa ocorreu entre 122 a 260°C, com perda de massa 93,8% e a segunda etapa entre 260 e 522 °C, com perda de massa de 5,7%.

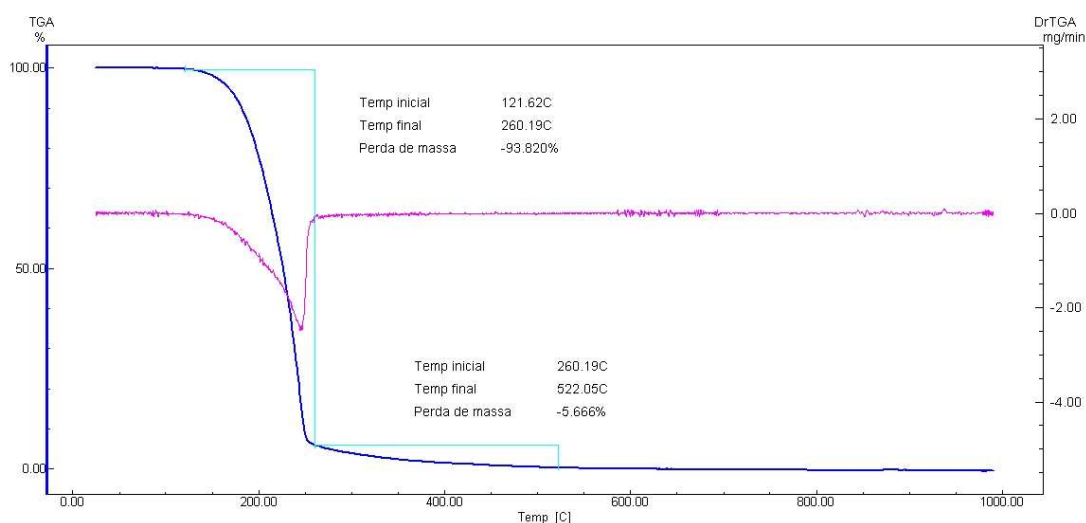


Figura 5.20. Curvas TG/DTG do biodiesel metílico de potássio, razão de aquecimento de 10°C/min. sob atmosfera de ar sintético

Fonte: Pesquisa Direta, 2009

O biodiesel de algodão metílico de sódio foi mais estável termicamente que o biodiesel metílico de potássio, e as duas amostras de biodiesel foram menos estáveis que o óleo de algodão.

5.7.2 – Perfil Calorimétrico

A calorimetria exploratória diferencial (DSC) foi utilizada com o intuito de verificar as transições entálpicas ocorridas no processo de decomposição térmica do óleo de algodão bem como dos biodieseis metílicos de sódio e potássio. As curvas DSC foram obtidas em atmosfera de ar a uma razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

A curva DSC do óleo de algodão apresentou quatro transições exotérmicas atribuídas à combustão dos triacilglicerídeos (Figura 5.21). A primeira transição ocorreu entre 317 a 366°C , com entalpia de 422 J/g, a segunda transição entre 366 e 426°C , com entalpia de 249 J/g, terceira transição entre 426 e 474°C , com entalpia de 82 J/g e quarta transição entre 474 e 483°C , com entalpia de 50 J/g.

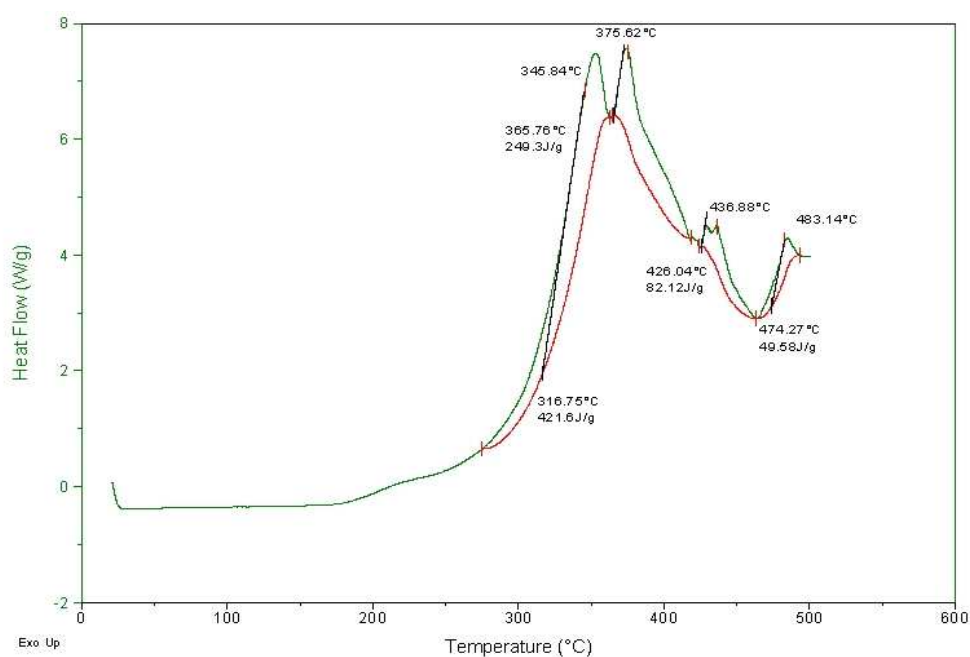


Figura 5.21. Curva DSC do óleo de algodão, razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$. sob atmosfera de ar sintético

Fonte: Pesquisa Direta, 2009

A curva DSC do biodiesel metílico de sódio apresentou três transições exotérmicas atribuídas à combustão dos ésteres metílicos (Figura 5.22).

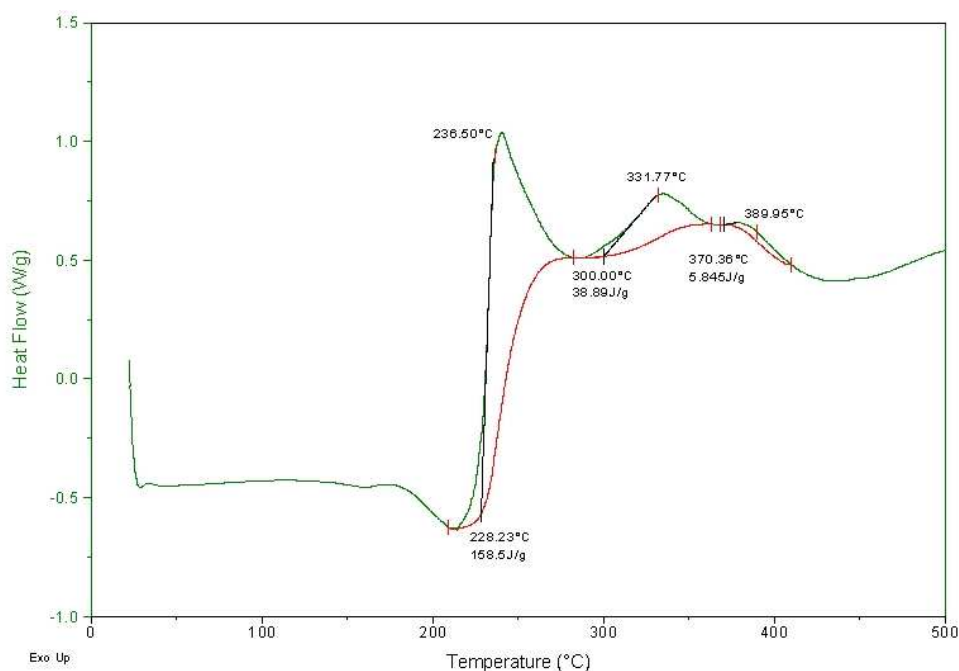


Figura 5.22. Curva DSC do biodiesel metílico de sódio, razão de aquecimento de 10°C/min. sob atmosfera de ar sintético

Fonte: Pesquisa Direta, 2009

A primeira transição ocorreu entre 228 a 300°C, com entalpia de 158 J/g, a segunda transição entre 300 e 370 °C, com entalpia de 39 J/g e terceira transição entre 370 e 400 °C, com entalpia de 5,8 J/g.

A curva DSC do biodiesel metílico de potássio apresentou três transições exotérmicas atribuídas à combustão dos ésteres metílicos (Figura 2.23). A primeira transição ocorreu entre 226 a 288°C, com entalpia de 116 J/g, a segunda transição entre 288 e 369 °C, com entalpia de 38 J/g e terceira transição entre 369 e 410 °C, com entalpia de 10 J/g.

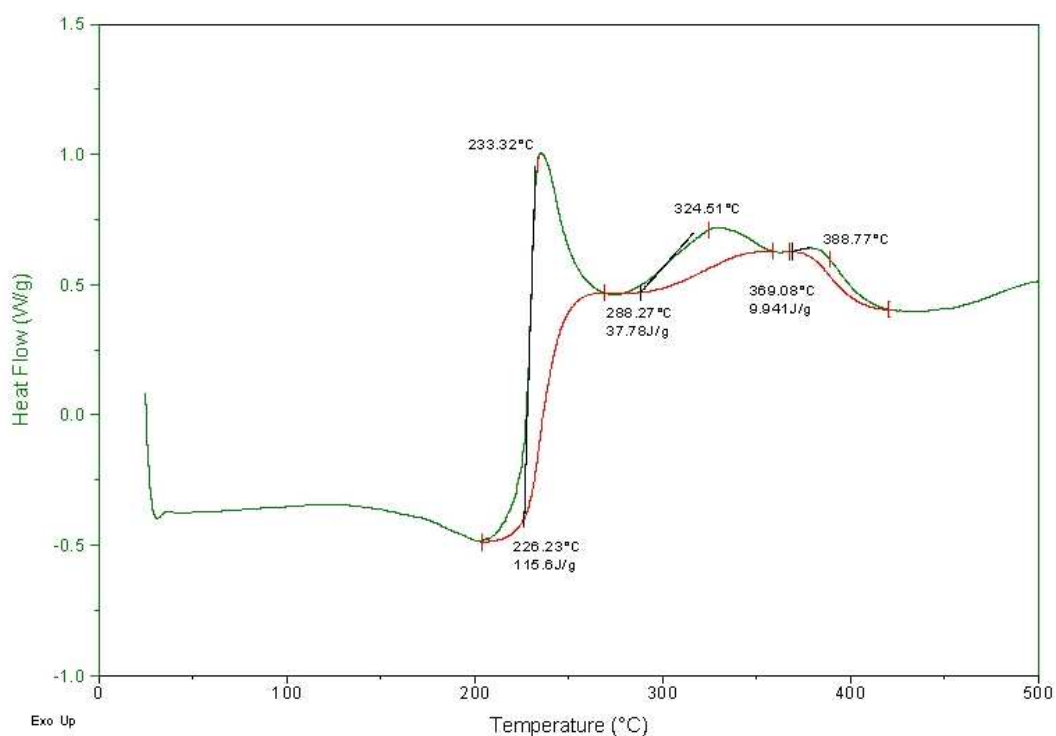


Figura 5.23. Curva DSC do biodiesel metílico de potássio, razão de aquecimento de 10°C/min. sob atmosfera de ar sintético

Fonte: Pesquisa Direta, 2009

Comparando as temperaturas das transições dos biodieseis, verifica-se que são menores que as do óleo de algodão indicando maior volatilidade do biodiesel, devido à quebra das moléculas de triacilglicerídeos do óleo ocorridas na reação de transesterificação.

5.8 – Estudo Reológico

O estudo reológico do óleo de algodão bem como dos biodieseis metílicos de sódio e potássio foi realizado mediante a determinação de alguns parâmetros tais como viscosidade e comportamento reológico (Tabela 5.11).

Tabela 5.11. Viscosidade dinâmica do óleo e do biodiesel

| Propriedade | Óleo de algodão | Biodiesel metílico de sódio | Biodiesel metílico de potássio |
|----------------------------------|-----------------|-----------------------------|--------------------------------|
| Viscosidade dinâmica a 40°C (cP) | 32,91 | 4,89 | 4,66 |

O comportamento das amostras foi avaliado mediante a aplicação do modelo de Ostwald de Waale, Equação (5.3), ajustado aos dados de tensão e taxa de cisalhamento:

$$\tau = \kappa \dot{\gamma}^m \quad (5.3)$$

Onde τ é a tensão de cisalhamento (Pa), κ o índice de consistência do fluido (Pa.s^n), $\dot{\gamma}$ é a taxa de deformação ou cisalhante (s^{-1}) e m é o índice de comportamento do fluido. Foi testado o modelo Newtoniano, logo o índice de comportamento tem valor unitário, podendo, portanto, a Equação (5.3) ser simplificada para a Equação (5.4), sendo agora κ o próprio valor da viscosidade do fluido (η) (GRATÃO; BERTO; SILVEIRA JUNIOR, 2004).

$$\tau = \eta \dot{\gamma} \quad (5.4)$$

As análises experimentais comprovaram que as amostras de óleo de algodão bem com as dos biodieseis metílicos de sódio e potássio apresentaram um comportamento reológico Newtoniano (Figura 5.24-26 respectivamente).

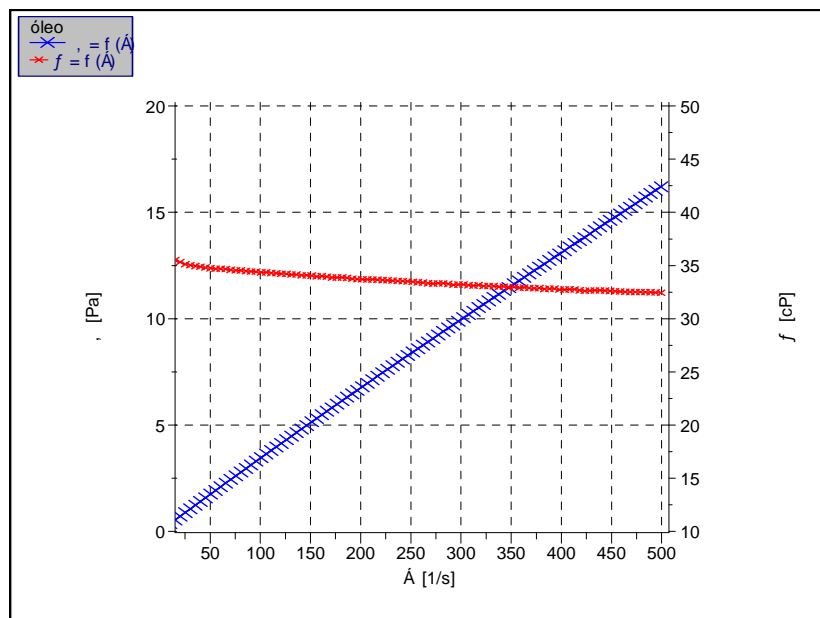


Figura 5. 24. Comportamento reológico do óleo de algodão

Fonte: Pesquisa Direta, 2009

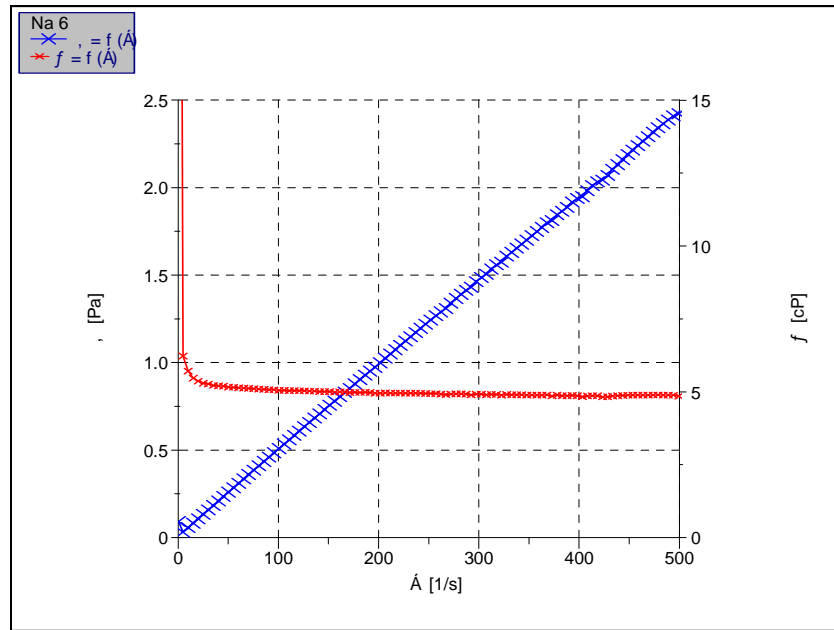


Figura 5.25. Comportamento reológico do biodiesel metílico de sódio

Fonte: Pesquisa Direta, 2009

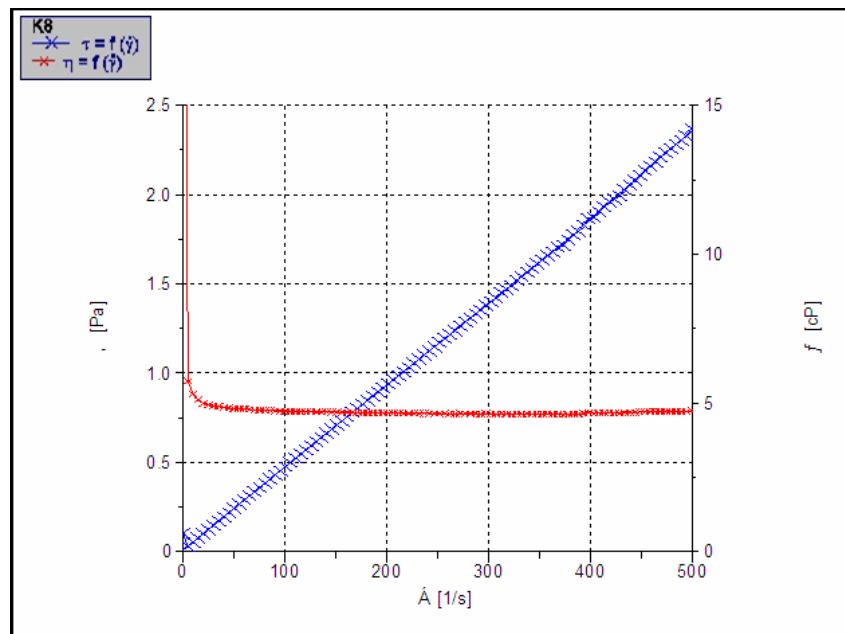


Figura 5.26. Comportamento reológico do biodiesel metílico de potássio

Fonte: Pesquisa Direta, 2009

Pode-se perceber que o modelo Newtoniano se ajustou perfeitamente para os três casos, havendo uma constância entre a taxa de cisalhamento e tensão cisalhante, apresentando coeficientes de correlação linear de 0,9996, 0,9998 e 0,9998 para o óleo e para os biodieseis metílicos de sódio e potássio respectivamente. É possível perceber ainda, que para os biodieseis, a viscosidade se manteve constante (Figura 5.25-26), caracterizando-se como fluido Newtoniano. A viscosidade do óleo manteve-se praticamente constante, oscilando muito pouco, sendo considerado também um comportamento Newtoniano.

CAPÍTULO 6

CONCLUSÕES

6. Conclusões

A partir dos resultados obtidos neste trabalho, podemos destacar as seguintes conclusões:

- Em relação à caracterização e da qualidade do óleo de algodão como matéria-prima;

A caracterização físico-química do óleo de algodão demonstrou que o mesmo está dentro das condições ideais para obtenção de biodiesel, apresentando um baixo índice de acidez, baixo teor de umidade e de ácidos graxos livres, ou seja, características essenciais para a reação de transesterificação. A cromatografia gasosa determinou o ácido linoléico como sendo o componente majoritário do óleo de algodão (56,62%).


- Em relação aos resultados do planejamento fatorial 2^3 para o “biodiesel metílico de sódio”.

A cromatografia gasosa mostrou que o melhor resultado encontrado com relação à conversão se deu nas seguintes condições: razão molar óleo/álcool (1:8), temperatura de 40°C e 1% de catalisador Na-Methylat, alcançando uma conversão de 96,79%, estando, portanto, acima do estabelecido pela norma europeia (96,5%). A análise de regressão submetida mostrou que o único efeito significativo para um nível de 95% de confiança, foi o da variável temperatura. A análise de variância constatou que o modelo proposto se mostra muito bem ajustado às respostas experimentais, sendo significativo sob o ponto de vista estatístico porém não serve para fins preditivos dentro dos intervalos estabelecidos para cada variável.

- Em relação aos resultados do planejamento fatorial 2^3 para o “biodiesel metílico de potássio”.

Da mesma forma, a cromatografia gasosa mostrou o ponto ótimo encontrado com relação à conversão, que se deu nas seguintes condições: razão molar óleo/álcool (1:8), temperatura de 60°C e 1% de catalisador K-Methylat, alcançando uma conversão de 95,65%, estando, portanto, um pouco abaixo do estabelecido pela norma europeia (96,5%). A análise de regressão submetida mostrou que para este caso, nenhum efeito foi significativo para um


nível de 95% de confiança além de constatar que o modelo proposto se mostra inadequado para representar as observações experimentais. Tal modelo provavelmente sofreu severas interferências dos erros aleatórios, o que é constatado através dos poucos resíduos deixados pelo mesmo.

 Em relação aos espectros na região do infravermelho;


Os espectros de infravermelho sugeriram a conversão dos ácidos graxos em ésteres metílicos (sódio e potássio), o que foi confirmado pela cromatografia, pois apresentaram bandas fortes de deformação axial do grupo C=O característico dos ésteres, entre 1735,8 e 1743,5 cm^{-1} bem como a baixa umidade dos biodieseis, assim como do óleo de algodão, através da ausência da banda larga entre 2500 e 3300 cm^{-1} .

 Em relação ao perfil termogravimétrico;


O óleo de algodão foi mais estável termicamente do que os biodieseis metílicos de sódio e potássio, pois a temperatura inicial de decomposição dos biodieseis foi menor que a do óleo, comprovando assim a maior volatilidade dos biodieseis. O óleo de algodão foi estável termicamente até 252°C e os biodieseis metílicos de sódio e potássio até 130 e 122°C respectivamente.

 Em relação ao perfil calorimétrico

As curvas DSC mostram que o óleo de algodão apresentou temperaturas de combustão superiores às dos biodieseis metílicos de sódio e potássio, confirmando a maior volatilidade destes, devido à quebra das moléculas de triacilglicerídeos do óleo ocorrida na reação de transesterificação.

 Em relação ao estudo reológico

O estudo reológico comprovou que tanto o óleo de algodão como os biodieseis metílicos de sódio e potássio apresentaram um comportamento de fluido Newtoniano.

 Em relação à caracterização físico-química do biodiesel

Todos os parâmetros físico-químicos dos biodieseis metílicos de sódio e potássio estão de acordo com o Regulamento Técnico 01/2008 da Resolução N° 7 de 20/03/2008 da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), exceto o teor de ésteres do biodiesel metílico de potássio. Físico-quimicamente, os biodieseis estão aptos a serem utilizados como combustíveis, principalmente por serem isentos de enxofre, confirmando o seu forte apelo ambiental.

CAPÍTULO 7

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

7. Referências bibliográficas

ALBUQUERQUE, G. A.; Obtenção e caracterização físico-química do biodiesel de canola (*Brassica napus*). João Pessoa: UFPB, 2006. Dissertação (Mestrado).

ALMEIDA, M. A. P.; HENRIQUE, T. C.; ALVES, A. C.; CARDOSO, J. J. F.; LOUZEIRO, H. C. Produção de Biodiesel a Partir da Metanólise de Óleo de Babaçu com Emprego Novos Catalisadores Homogêneos Comerciais. Congresso da rede brasileira de tecnologia de biodiesel, 2006.

ALVES, A. C.; CARDOSO, J. J.; ALMEIDA, M. A. P.; MELO, C. K.; LOUZEIRO, H. C.; HENRIQUE, T. C. Reaproveitamento de Lipase Imobilizada na Transesterificação do Óleo de Babaçu. I Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel, 2006, Brasília. Artigos técnico-científicos-Produção, 2006. v. II. p. 85-89.

ARAÚJO, J. A.; SANTOS, K. G.; BARBOSA, C. M. B. M.; CARVALHO, M. W. N. Redução do Teor de Enxofre da Mistura Ciclohexeno-Propanotiol Utilizando Me/Alpo's Como Adsorventes. VII Congresso Brasileiro de Engenharia Química. COBEC IC-2007.

BAGLEY, S. T.; GRATZ, L. D.; JOHNSON, J. H.; MACDONALD, J. F. *Environ. Sci. Technol.*, 32:1183, 1998.

BAILEY, A.V.; HARRIS, J. A.; SKAU, E. L. Cyclopropanoid fatty acid content and fatty composition of crude oils from twenty-five varieties of cottonseed. *Journal American Oil Chemistry*, v. 43, p. 107-110, 1966.

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. Planejamento e Otimização de Experimentos, 2a ed., Editora Unicamp, Campinas, SP, 1996, 60-131.

BELTRÃO, N. E. M. O Agronegócio do Algodão no Brasil. Brasília: Empresa de Comunicação para Transferência de Tecnologia, 1999.

BELTRÃO, N. E. M.; SOUZA, J. G. Eventos esporádicos e anomalias morfológicas no sistema reprodutivo do algodoeiro. Revista de Oleaginosas e Fibrosas, Embrapa Algodão, v. 4, n. 2, p. 131-140, 2000.

BLAYO, A.; GANDINI, A.; NEST, J.L. Industrial Crops and Products 14: 155, 2001.

BRADLEY, W. S.; WENDLANDT, W.W. Analytical Chemistry, 43: 223, 1973.

BRIANE, D.; DOAT, J. Guide technique de la carbonisation: la fabrication du charbon de bois. Aix-en-Provence, ÉDISUD, 1985. 180p.

BROOKFIELD ENGINEERING LABORATORIES, INC. More Solutions to Sticky Problems. [S.I.],1994.

BROWN, M. E. Introduction to thermal analysis – Techniques and applications, 1a edition, London, Chapman and Hall, 1998.

CARRASCO, F. Thermochemica Acta, 287: 115, 1996.

CHAVANNE, G. BE 422,877, 1937 (CA 1938, 32, 4313).

CHEMICAL & METALLURGICAL ENGINEERING 1943, May 50, 225.

CHERRY, J. P. & LEFFLER, H. R. In: KOEL, R.J.L. & LEWIS, C.F., eds. Cotton. Madison, American Society of Agronomy, 1984. p.511-569 (Agronomy Monograph, 24).

COKS, L.V. e VAN REDE, C. (1966), In: Laboratory handbook for oils and fats analysis, 1st ed., Academy Press, London.

COLLINS, C. H. Introdução a métodos cromatográficos, 5.ed. Campinas – SP, Editora da Unicamp, 2000.

CONCEIÇÃO, M. M. Estudo termoanalítico e cinético do milho e derivados, João Pessoa, Programa de Pós-Graduação em Química, UFPB, 2000, Dissertação de Mestrado.

CONCEIÇÃO, M. M. Estudo da degradação térmica de adoçante com aspartame, João Pessoa, Programa de Pós-Graduação em Química, UFPB, 2004, Tese de doutorado.

COSTA NETO, P. R.; ROSSI, L. F. S. Produção de Biocombustível Alternativo ao Óleo Diesel Através da Transesterificação de Óleo de Soja Usado em Frituras. In: Revista Química Nova, n.23, ano 4, 2000. p.531.

DANTAS, H. J.; CANDEIA, R. A.; CONCEIÇÃO, M. M.; SILVA, M. C. D.; SANTOS, I. M. G.; SOUZA, A. G. Caracterização Físico-Química e Estudo Térmico de Biodiesel Etílico de Algodão. II Congresso da rede brasileira de tecnologia de biodiesel, 2007.

DANTAS, H. J. Estudo termoanalítico cinético e reológico de biodiesel derivado de óleo de algodão (*Gossypium Hilton*). João Pessoa: UFPB, 2006a. Dissertação (Mestrado).

DANTAS, M. B. Obtenção, caracterização e estudo termo analítico de biodiesel de milho (*Zea mays L.*). João Pessoa: UFPB, 2006b. Dissertação (Mestrado).

ENCINAR, J. M.; GONZÁLEZ, J. F.; SABIO, E.; RAMIRO, M. J. Ind. Eng. Chemistry Res., 38:2927, 1999.

ENCINAR, J. M.; GONZÁLEZ, J. F.; RODRÍGUEZ, J. J.; TEJEDOR, A. Energy Fuels.,16:443, 2002.

ESTEVES, W.; GONÇALVES, L.A.G.; ARELLANO, D.B. "Metodologia Padrão Alemã para Análise de Gorduras e outros Lipídeos - Tradução para o português da versão inglesa", "Deutsche Einheitsmethoden zur Untersuchung von Fetten, Fettprodukten, Tensiden und verwandten Stoffen (DGF. Einheitsmethoden)", Editora: Gráfica Vieira, Campinas, (1995).

FERNANDES, V. J. Curso de Análise Térmica (TG, DSC, DTA e TMA), Centro de Tecnologia do Gás-CT Gás, Natal-RN, 2008.

FERRARI, A. R.; OLIVEIRA, V. S.; SEABIO, A. Química Nova, 28 (1): 19, 2005.

FRANGRUI, M.; HANNA, M. A. Biodiesel production: a review, Bioresource Technology, 70, pág. 1-15, 1999.

FROEHNER, S.; LEITHOLD, J.; LUZ, L. F. L. Identificação dos Produtos da Transesterificação de Óleos Vegetais por Cromatografia em Camada Delgada, Densidade e Viscosidade. 46º CBQ - Congresso Brasileiro de Química, Salvador, 2006. Disponível em <<http://www.abq.org.br/cbq/2006/trabalhos2006/5/92-154-5-T1.htm>>. Acesso em: 07 de Maio de 2008.

GANDOLFI, M. V. C.; ARROYO P.A. Estudo da Temperatura e Concentração de Etanol na Transesterificação de Óleo de Girassol Refinado. II Congresso da rede brasileira de tecnologia de biodiesel, 2007.

GATEAU, P.; GUIBET, J. C.; HILLION, G.; STERN, R.; Rev. L'Institut Français du Pétrole, 40, 509, 1985.

GOLDEMBERG, J. A modernização do uso da biomassa e conseqüente inserção do biodiesel na matriz energética brasileira. 1º Congresso Internacional de Biodiesel, Centro Nacional de Convenções, Ribeirão Preto – SP, 14 a 16 de abril de 2003.

GRATÃO, A. C. A.; BERTO, M. I.; SILVEIRA JÚNIOR, V. Reologia do açúcar líquido Invertido: Influência da temperatura na viscosidade. Ciência e Tecnologia de Alimentos, Campinas - SP, v. 24, n. 4, p. 652-656, 2004.

HOCEVAR, L. Biocombustível de Óleos e Gorduras Residuais - A Realidade do Sonho. II Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas, Óleos, Gorduras e Biodiesel. Varginha - MG, 2005.

IONASHIRO, M.; GIOLITO, I. Cerâmica, 26 (121): 17, 1980.

JARA, E. R. P. O poder calorífico de algumas madeiras que ocorrem no Brasil. São Paulo: Instituto de Pesquisas Tecnológicas – IPT, 1989. (Comunicação Técnica, 1797).

JÚNIOR WANDERLEY, J. S. A.; SANTOS, F. N.; DA SILVA, M. N. B. Experiências para Produção de Algodão Herbáceo em Sistemas Agroecológicos Familiares no Curimataú Paraibano. Encontro de Produção Científica EPC, 2006.

KNOTHE, G.; GERPEN, J. V.; KRAHL, J.; RAMOS, L. P. Manual de biodiesel, Título original, The Biodiesel Handbook, São Paulo, Edgard Blucher, 2006.

KUCEK K. T.; RAMOS L. P. Recentes avanços na reação de transesterificação etílica do óleo de soja em meio alcalino; Anais do 1º Congresso Internacional de Biodiesel; 2003.

LAGIÉRE, R. El algodón. Barcelona, Blume, 1969. 292p.

LIMA, L. N. de; CARVALHO, M. W. N.; SANTOS, J. C. O. Caracterização Térmica e Oxidativa do Biodiesel Derivado do Óleo de Algodão, 2007.

LUE, Y. F.; YEH, Y. Y.; WU, C. H. Environ. Sci. Health, Part A: Toxic/Hazard. Subst. Environ. Eng., 36:845, 2001.

MACIEL, A. J. S.; FUJII, A. K.; LOPES, O. C. New Processing Plant for Biodiesel. III Workshop Internacional Brasil - Japão: Implicações Regionais e Globais em Energia, Meio Ambiente e Desenvolvimento Sustentável. Campinas, SP, Brasil, 2005.

MACKENZIE, R. C. Thermochemica Acta, 92: 3, 1984.

MALDINI, J. G. Pesquisa exclusiva aprova qualidade do diesel no Brasil. Fundação de Apoio à Educação e Desenvolvimento Tecnológico e Fundação Centro Tecnológico, Belo Horizonte, Minas Gerais, Brasil, Novembro 2005. Disponível em: <<http://www.revistaelo.com.br/downloads/qualidade-diesel.pdf>>. Acesso em: 06 de Maio de 2008.

MARQUIÉ, C.; HEQUET, E. O algodoeiro sem gossipol: utilização do caroço de algodão na alimentação. Montpellier, France: CIRAD-CA, 1994. 13p.

MARVULLE, V.; NOGUEIRA, L. A.; LOPES, E. M.; OLIVEIRA, M. T. A especificação brasileira de biodiesel: Aspectos críticos e sua avaliação. Anais do 1º Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas, Óleos Vegetais e Biodiesel, 2004.

MATTOS, J. R.; BARRAK, E. R.; IONASHIRO, M. Análise Térmica (TG, DSC e DTA); USP, São Paulo, 1995.

MAUNEY, J. R. Anatomy and morphology of cultivated cottons. In: KOHEL, R. J.; LEWIS, C.F. eds. Cotton. Madison, Wisconsin: América Society of Agronomy, 1984. p.59-81.

MEIRELLES, F. S. Biodiesel 2003. Brasília, 22p., setembro, 2003.

MELO, J. C.; PACHECO, J. G. A.; STRAGEVITCH, L.; BARBOSA, F. L. P.; JUCÁ, J. F. T. Cinética da transesterificação do óleo de algodão para a produção de biodiesel. II Congresso da rede brasileira de tecnologia de biodiesel, 2007a.

MELO, J. C.; JUCÁ, J. F. T.; NEVES, A. M.; BARBOSA, F. L. P.; PACHECO, J. G. A.; STRAGEVITCH, L. Otimização da produção de biodiesel de óleo de algodão por transesterificação. II Congresso da rede brasileira de tecnologia de biodiesel, 2007b.

MELO, J. C.; TEIXEIRA, J. C.; BRITO, J. Z.; PACHECO, J. G. A.; STRAGEVITCH, L. Produção de Biodiesel de Óleo de Oiticica. II Congresso da rede brasileira de tecnologia de biodiesel, 2007c.

MELO, K. C. Avaliação e modelagem reológica de fluido de perfuração base água. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, RN.

MENDES, A. P. C. S. et al., Emprego de Óleos Vegetais Para Fins Carburantes. Belo Horizonte: Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais (CETEC). 1989.

MORETTO, E.; ALVES, R. F. Óleos e gorduras vegetais: processamento e análises. Florianópolis: UFSC, 1986.

MORETTO, E.; FETT, R.; Óleos e gorduras vegetais – processamento e análises; 2o edição; Editora da UFSC; Florianópolis; 1989.

NASCIMENTO, R. A. O Óleo de Algodão como Fonte para o Biodiesel. - Aspectos Técnicos. VI Congresso Brasileiro do Algodão. Uberlândia, 2007.

NASCIMENTO, U. M.; SILVA, F. C.; BRANDÃO, K. S. R.; LOUZEIRO, H. C.; SOUZA, A. G.; CONCEIÇÃO, M. M.; MOURA, K. R. M. Montagem e implantação de usina piloto de baixo custo para produção de biodiesel. II Congresso da rede brasileira de tecnologia de biodiesel, 2007.

NIKUMBH, A. K. Slip casting of partially stabilized zirconia. Journal of Materials Science, 26, pág. 3649-3656. 1991.

NÓBREGA, S. B. P. Caracterização da Faveleira (*Cnidocolus quercifolius*) como Fonte Alternativa na Alimentação Humana e Animal, no Semi-Árido Paraibano. João Pessoa: UFPB, 2001. Dissertação (Mestrado)-UFPB/PRODEMA.

PARENTE, E. J. S. Biodiesel: Uma aventura Tecnológica num país engraçado. Ceará, 2003.

PARRY, G. Le cotonier et produites. Paris: G. P. Maizonenve & Larose, 1982. 502p.

PASSOS, S. M. G. Algodão. Vol 1: Campinas - São Paulo-SP. Instituto Campineiro de Ensino Agrícola, 1977. 424p.

PIGHINELLI, A. L. M. T.; PARK, K. J; RAUEN, A. M.; ANTONIASSI, R. Otimização da Transesterificação de Óleo de Girassol. II Congresso da rede brasileira de tecnologia de biodiesel, 2007.

PINTO, A. C.; GUARIEIRO, L. L. N.; REZENDE, M. J. C.; RIBEIRO, N. M.; TORRES, E. A.; LOPES, W. A.; PEREIRA, P. A. P.; ANDRADE, J. B. Biodiesel: An Overview. J. Braz. Chem. Soc., Vol. 16, No. 6B, 1313-1330, 2005).

POUSA, G. P. A. G.; SANTOS A. L. F; SUAREZ P. A. Z. History and policy of biodiesel in Brazil, Energy Policy, 2007.

QUEIROGA, V. P.; FERREIRA, D. S.; CASTRO, L. B. Q. Porcentagens de Óleo e Proteína em Sementes de Algodão Herbáceo Armazenadas. IV Congresso Brasileiro de Algodão, Goiânia, 2003.

QUINTELA, P. H. L.; LOPES, A. C. O.; SOLETTI, J. I.; CARVALHO, S. H. V. Estudo das Variáveis Operacionais no Processo de Produção do Biodiesel de Soja em Escala Piloto. II Congresso da rede brasileira de tecnologia de biodiesel, 2007.

RABELO, I. D. Estudo de desempenho de combustíveis convencionais associados a biodiesel obtido pela transesterificação de óleo usado em fritura. Dissertação de Mestrado. Curitiba: CEFET – Centro Federal de Educação Tecnológica do Paraná. Programa de Pós-Graduação em Tecnologia. 2001.

RAMOS, L. P. Química Nova, 23 (4): 120, (2000).

RAMOS, L. P.; ZAGONEL, G. F. Produção de Biocombustível Alternativo ao Óleo Diesel Através da Transesterificação de Óleos Vegetais. Revista de Química Industrial, v.717, p. 17-26, 2001.

ROCHA, L. L. L.; GONÇALVES, J. A.; JORDÃO, R. G.; DOMINGOS, A. K.; ANTONIOSSI FILHO, N. R.; ARANDA, D. G. A. Produção de Biodiesel a Partir da Esterificação dos Ácidos Graxos de Mamona (*Ricinus communis* L.) e Soja (*Glycine Max*). 14º Congresso Brasileiro de Catálise, 2007.

RODRIGUES K. F.; FRAGA, A. C.; CASTRO NETO, P.; MACIEL, J. A. S.; LOPES, O. C. Potencialidade da Gordura de Frango Como Matéria-Prima Para a Produção de Biodiesel. II

Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas, Óleos, Gorduras e Biodiesel. Varginha-MG, 2005.

SANTOS, J. C. O. Estudo termoanálítico e cinético da degradação térmica de óleos e lubrificantes automotivos, João Pessoa, Programa de Pós- Graduação em Química, UFPB, 2004, Tese de Doutorado.

SANTOS, R. T. P.; JOÃO, R. R.; SILVA, C.; SANTANA, C. N.; ARANDA, D. A. G. Estudo cinético aplicado na obtenção de biodiesel a partir de matérias-primas de baixa acidez. 14º Congresso Brasileiro de Catálise, 2007.

SCHUCHARDT, U.; SERCHELI, R.; VARGAS, M.: Transesterification of vegetable oils. J. Braz. Chem. Soc., 9, 199-210, 1998.

SHAY, E. G.; Diesel fuel from vegetable-oils – status and opportunities, Biomass and Bioenergy, 1993, 4, 227.

SILVA, C. A. Produção de biodiesel a partir de óleo de girassol bruto. II Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas, Óleos, Gorduras e Biodiesel, 2005 a, Varginha-MG

SILVA, F. M. Avaliação do desempenho do motor alimentado com duplo combustível – Biodiesel e Biogás. In: Congresso de Plantas Oleaginosas, Óleos Vegetais E Biodiesel, 1., 2004, Varginha. 1 CD.

SILVA, M. C. D.; Obtenção e avaliação térmica do corante natural bixina a partir das sementes de urucum (*Bixa orellana* L.), João Pessoa, Programa de Pós-Graduação em Química, UFPB, Tese de doutorado, 2005b.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X. Identificação espectrométrica de compostos orgânicos, 6 ed. LTC, Rio de Janeiro, 2000.

SOUZA, C. V. Acidez do óleo da semente de algodão de Moçambique. Agronomia Moçambicana, Lourenço Marques, 2(2):113-125, 1969.

SUAREZ, P. A. Z.; MENEGHETTI, S. M. P. 70º aniversário do biodiesel em 2007: evolução histórica e situação atual no Brasil. *Quim. Nova*, Vol. 30, No. 8, 2068-2071, 2007.

SZABADVARY, F. & BUZAGH-GERE, E. *Journal of Thermal Analysis*, 15: 389, 1979.

TOMAZ, R. M. A. G.; SOAVE, D.; ERISMANN, N. M.; SABINO, N. P.; KONDO, J. I.; CIA, E.; AZZINI, A. Preparo de Sementes para Determinação do Teor de Óleo Pelo Método de RMN em Seis Variedades de Algodoeiro. *Bragantia* vol. 57 n. 2- Campinas, 1998.

VALE, J. P. C.; SILVA L. G. Estudo Comparativo das Características Físico-Químicas do Biodiesel Produzido a Partir de Diferentes Oleaginosas, 2007.

VARGAS, R. M.; SCHUCHARDT, U.; SERCHELI, R. *Journal Brazilian Chemists Society*, 9(1): 199-210, 1998.

WENDLANDT, W. W. *Chimia*, 26: 1, 1972.

WENDLANDT, W. W. *Thermal Analysis*, 3a Edição, Jonh Wiley & Sons, New York, 1986.

YOSHIDA, M. I. Cinética e mecanismo de reações de decomposição térmica no estado sólido, Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 1993, Tese de Doutorado.

ZAHER, F. A. *Grasas y Aceites*, 1990, 41, 82.

ZUCCHINI R. R.; ANTONOFF, H. B.; SAKAI, P. N. Testando a Homogeneidade de Teor de Enxofre em Óleo Diesel. *Revista Analytica*, n.07, 2003.

<http://www.algodao.agr.br>, acessado 07 de Abril de 2008.

<http://www.anvisa.gov.br>, acessado 18 de novembro de 2008

<http://www.assecom.mn.gov.br>, acessado em 17 de Abril de 2008.

<http://www.basf.com/Alcoholates>, acessado em 8 de maio de 2008.

<http://www.biodiesel.gov.br>, acessado em 17 de Abril de 2008.

<http://www.ecoviagem.com.br>, acesso: 20 de agosto de 2008

<http://www.ibge.gov.br>, acesso: 17 de novembro 2000

CAPÍTULO 8

ANEXOS E APÊNDICES

8. Anexos e Apêndices

Anexo I. Especificação do biodiesel B100; Regulamento Técnico 01 de 2008 da ANP

| CARACTERÍSTICA | UNIDAD E | LIMITE | MÉTODO | | |
|-------------------------------|--------------------|---------|------------------|--------------|--|
| | | | ABNT NBR | ASTM D | EN/ISO |
| Aspecto | - | LII (1) | - | - | - |
| Massa específica a 20° C | kg/m ³ | 850-900 | 7148 14065 | 1298 4052 | EN ISO 3675 - EN ISO 12185 |
| Viscosidade Cinemática a 40°C | Mm ² /s | 3,0-6,0 | 10441 | 445 | EN ISO 3104 |
| Teor de Água, máx. (2) | mg/kg | 500 | - | 6304 | EN ISO 12937 |
| Contaminação Total, máx. | mg/kg | 24 | - | - | EN ISO 12662 |
| Ponto de fulgor, mín. (3) | °C | 100,0 | 14598 | 93 | EN ISO 3679 |
| Teor de éster, mín | % massa | 96,5 | 15342 (4) (5) | - | EN 14103 |
| Resíduo de carbono (6) | % massa | 0,050 | - | 4530 | - |
| Cinzas sulfatadas, máx. | % massa | 0,020 | 6294 | 874 | EN ISO 3987 |
| Enxofre total, máx. | mg/kg | 50 | - | 5453 | - EN ISO |

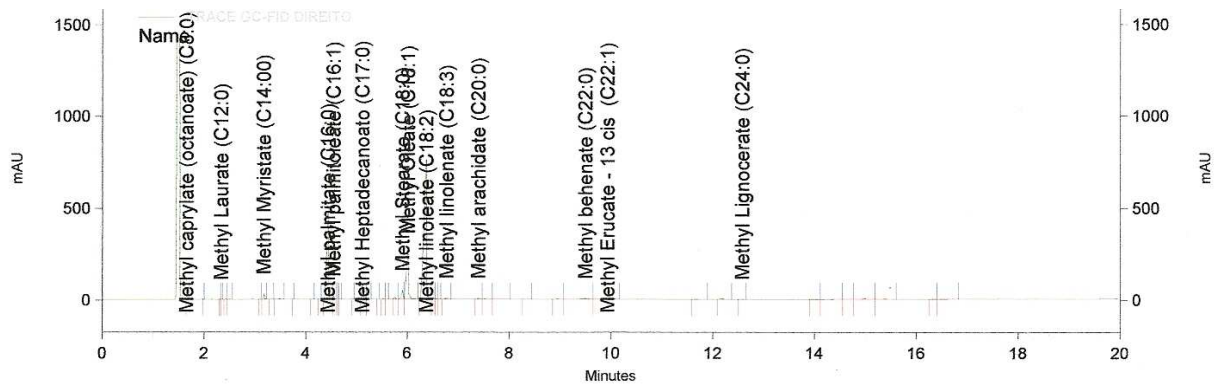
| | | | | | |
|---|----------|--------|----------------------------------|------------------------|---|
| | | | - | | 20846 EN ISO 20884 |
| Sódio + Potássio, máx. | mg/kg | 5 | 15554 15555 15553 15556 | - | EN 14108 EN 14109 EN 14538 |
| Cálcio + Magnésio, máx. | mg/kg | 5 | 15553 15556 | - | EN 14538 |
| Fósforo, máx. | mg/kg | 10 | 15553 | 4951 | EN 14107 |
| Corrosividade ao cobre, 3h a 50 °C, máx. | - | 1 | 14359 | 130 | EN ISO 2160 |
| Número de Cetano (7) | - | Anotar | - | 613 6890 (8) | EN ISO 5165 |
| Ponto de entupimento de filtro a frio, máx. | °C | 19 (9) | 14747 | 6371 | EN 116 |
| Índice de acidez, máx. | Mg KOH/g | 0,50 | 14448 - | 664 - | - EN 14104 (10) |
| Glicerol livre, máx. | % massa | 0,02 | 15341 (5) - - | 6584 (10) - - | - EN 14105 (10) EN 14106 (10) |
| Glicerol total, máx. | % massa | 0,25 | 15344 (5) - | 6584 (10) - | - EN 14105 (10) |

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

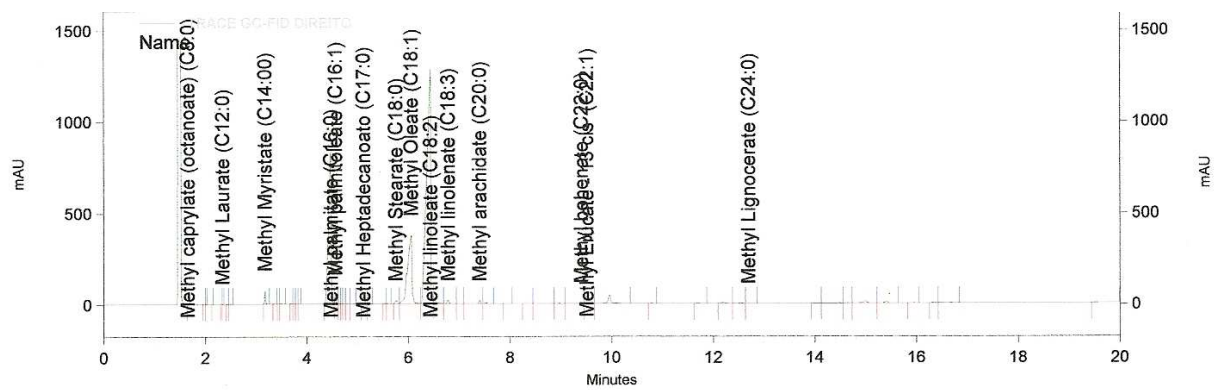
Nota:

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

Apêndice I. Cromatograma da amostra de biodiesel metílico de sódio – Na06



Apêndice II. Cromatograma da amostra de biodiesel metílico de potássio – K08



Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)