

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS E NATURAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Leyvison Rafael Vieira da Conceição

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE BIODIESEL A PARTIR DO ÓLEO DE
JUPATI (*Raphia taedigera Mart.*)**

Belém - Pa

2010

Livros Grátis

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

Milhares de livros grátis para download.

Leyvison Rafael Vieira da Conceição

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE BIODIESEL A PARTIR DO ÓLEO DE
JUPATI (*Raphia taedigera Mart.*).**

Dissertação de Mestrado submetida ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Pará - UFPA, como requisito parcial à obtenção do Grau de Mestre em Química, área de concentração: Química Inorgânica.

Orientador: Prof. Dr. José Roberto Zamian

Belém - Pa

2010

Leyvison Rafael Vieira da Conceição

OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE BIODIESEL A PARTIR DO ÓLEO DE JUPATI (*Raphia taedigera Mart.*).

Dissertação de Mestrado submetida ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Pará - UFPA, como requisito parcial à obtenção do Grau de Mestre em Química, área de concentração: Química Inorgânica.

Data da apresentação:

Conceito:

Banca Examinadora:

Prof. Dr. José Roberto Zamian

Faculdade de Química - Universidade Federal do Pará – Orientador

Prof. Dr. Geraldo Narciso da Rocha Filho

Faculdade de Química - Universidade Federal do Pará – Membro

Prof. Dr. Carlos Emmerson Ferreira da Costa

Faculdade de Química - Universidade Federal do Pará – Membro

Belém – Pa

2010

A Deus, que está presente durante minha vida.

Aos meus pais Dilce Ruth Ferreira Vieira e Joel Souza da Conceição, pelos ensinamentos durante toda minha vida.

A todos os meus familiares, em especial as minhas irmãs, Leyde e Lyege, as minhas avós Clarice e Joana (*In memoriam*) e tias pelo apoio durante a minha formação.

Leyvison Rafael Vieira da Conceição

AGRADECIMENTOS

A Deus, pelo dom da vida e pelas oportunidades que surgiram durante a mesma.

Ao Prof. Dr. José Roberto Zamian pela intensa orientação na realização desta dissertação.

Aos professores Geraldo Narciso e Carlos Emmerson, pelos conhecimentos que foram transmitidos.

Aos colegas do Laboratório de Catálise e Oleoquímica, Samantha Siqueira, Márcio Melo, Alípio Cruz, Luiz Kleber, Juliana Pardauil, Afonso Azevedo, Laura Tito, Luiz Adriano, Cleófas Neto, Graziela Telles, Lúcia Marcela, Dorsan Moraes, Renan Menezes, Luiza Helena, Ruth Conceição, André Azevedo, André do Carmo, Charles Alberto, Monique Fernades, Rafaella Santiago, Danielly Nascimento e Manoella Cavalcante pelos momentos de descontração e incentivo.

A Centrais Elétricas Brasileiras – Eletrobrás, pelo financiamento do projeto científico “Controle de Qualidade de Biodiesel” que o autor participa.

A Agropalma S. A, pelo fornecimento dos dados do óleo de palma e pela realização dos testes de conteúdo de água e cinzas sulfatadas.

A Cooperativa Multi-Produtos de Santo Antônio – CMSA, na pessoa do Prof. Dr. Gonçalo Rendeiro, pelo fornecimento do óleo de jupati.

Ao Laboratório de Pesquisa e Análise de Combustível da UFPA – LAPAC.

A todos os colegas, professores e funcionários que de alguma forma deram a sua parcela de contribuição para a realização deste trabalho.

"É melhor tentar e falhar,
que preocupar-se e ver a vida passar; é
melhor tentar, ainda que em vão,
que sentar-se fazendo nada até o final.
Eu prefiro na chuva caminhar,
que em dias tristes em casa me esconder.
Prefiro ser feliz, embora louco,
que em conformidade viver..."

Martin Luther King

RESUMO

Devido ao início do programa de biocombustíveis no Brasil, a investigação de fontes alternativas de triacilglicerídeos para a produção de biodiesel se torna um tema bastante discutido pelos pesquisadores no país. Neste contexto, o óleo de *Raphia taedigera Mart.*, popularmente conhecido na região amazônica como jupati, é estudado quanto a sua viabilidade para a produção de biodiesel. Este trabalho apresenta a obtenção e caracterização do biodiesel de jupati pela rota etílica, tendo como catalisador da reação o ácido metano-sulfônico. A razão molar álcool/óleo utilizada foi de 9:1 e a concentração de catalisador foi de 2 % em relação à massa de óleo. A conversão em massa do processo foi de 92 % e a pureza do biodiesel etílico de jupati foi de 99,6 %. Os valores determinados para os parâmetros físico-químicos do biodiesel etílico de jupati encontraram-se dentro dos limites estabelecidos pela Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustível - ANP.

Palavras-chave: Biodiesel; *Raphia taedigera Mart* (Jupati); Catálise ácida; Rota etílica; Transesterificação.

ABSTRACT

With the start of the biodiesel program in Brazil, the investigation of alternative sources of triglycerides for diesel production has been much discussed in the country. The oil of *Raphia taedigera Mart.*, commonly known in the Amazon region as jupati, has been studied as an alternative source for the production of biodiesel. In the present work a production and characterization of the jupati biodiesel by ethanol route using methane sulfonic acid as catalyst was studied. The alcohol/oil molar ratio used was 9:1 and the concentration of catalyst was 2 wt %. On an oil basis. The yield for the process was 92 wt % and the ester contents 99.6 wt %. The values determined for the physical-chemical parameters of jupati ethyl biodiesel are within the limits established by the National Agency for Petroleum, Natural Gas and Biofuels – ANP.

Keywords: Biodiesel; *Raphia taedigera Mart* (Jupati); acid catalysis; ethyl route; transesterification.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Características do metanol e etanol	32
Tabela 2 – Composição química dos óleos de jupati e palma	54
Tabela 3 – Propriedades físico-químicas dos óleos de jupati e palma	55
Tabela 4 – Sinais e grupos identificadores da análise de RMN ¹³ C.....	59
Tabela 5 – Propriedades físico-químicas do biodiesel etílico de jupati e limites ANP	63
Tabela 6 – Propriedades físico-químicas dos biodieseis etílico e metílico de jupati e limites ANP	69
Tabela 7 – Propriedades físico-químicas dos biodieseis etílicos sintetizados por diferentes catalisadores e limites ANP	71

LISTA DE ABREVIÇÕES

PROBIODIESEL – Programa Brasileiro de Desenvolvimento Tecnológico de Biodiesel;

PNPB – Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel;

ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis;

PD&I – Pesquisa, Desenvolvimento e Inovação;

CMSA – Cooperativa Multi-Produtos de Santo Antônio;

AOCS – American Oil Chemists Society;

ASTM – American Society of Testing and Materials;

CEN – European Committee for Standardization;

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas;

FID – Detector de Ionização de Chama;

EN – Normas Européias;

RANP – Resolução ANP;

AGPI – Ácidos Graxos Poliinsaturados;

RMN ¹H – Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio;

RMN ¹³C – Ressonância Magnética Nuclear de Carbono;

LII – Límpido e Isento de Impureza.

LISTA DE SÍMBOLOS

cm – Centímetro;

nm – Nanometros;

% – Percentagem;

°C – Graus Celsius;

mL – Mililitro;

min – Minuto;

h – Hora;

µL – Microlitro;

mm – Milímetro;

T – Temperatura;

mEq – Miliequivalente;

µm – Micrometro;

KPa – Kilopascal;

g – Gramas;

kg/m³ – Kilograma por Metro cúbico;

mm²/s – Milímetro ao Quadrado por Segundo;

m/m – Massa por Massa;

Nº – Número;

HCl – Ácido Clorídrico;

H₂SO₄ – Ácido Sulfúrico;

CO₂ – Gás Carbônico;

O₂ – Gás Oxigênio;

B100 – Biodiesel Puro;

B20 – 20 % de Biodiesel e 80 % de Diesel Mineral (v/v);

B5 – 5 % de Biodiesel e 95 % de Diesel Mineral (v/v);

B2 – 2 % de Biodiesel e 98 % de Diesel Mineral (v/v);

KOH – Hidróxido de Potássio;

t/ha – Tonelada por Hectares;

kg/ha – Kilograma por Hectares.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estimativa da produtividade de óleo	24
Figura 2 – Árvore do Jupati (<i>Raphia taedigera Mart</i>)	25
Figura 3 – Fruto de Jupati	26
Figura 4 – Reação de transesterificação de um triglicerídeo	30
Figura 5 – Mecanismo de transesterificação via catálise básica	35
Figura 6 – Mecanismo de transesterificação via catálise ácida	36
Figura 7 – Representação da análise de estabilidade oxidativa	48
Figura 8 – Fluxograma da síntese e caracterização do biodiesel de jupati	51
Figura 9 – Cromatograma do óleo de jupati	52
Figura 10 – Curva de estabilidade oxidativa do óleo de jupati	53
Figura 11 – Espectro de RMN ¹ H integrado do etiléster do ácido esteárico	57
Figura 12 – Espectro de RMN ¹ H do biodiesel etílico de jupati	59
Figura 13 – Espectro de RMN ¹³ C do biodiesel etílico de jupati	60
Figura 14 – Cromatograma da análise de glicerina livre e total	62
Figura 15 – Cromatograma da análise teor de álcool	64
Figura 16 – Curva de estabilidade oxidativa do biodiesel etílico de jupati	67

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	17
1.1 BIODIESEL NO MUNDO	19
1.2 BIODIESEL NO BRASIL	20
2 OBJETIVOS	22
2.1 OBJETIVO GERAL	22
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	22
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	23
3.1 COMPOSIÇÃO QUÍMICA DE ÓLEOS E GORDURAS	23
3.2 MATÉRIA-PRIMA	23
3.3 O ÓLEO DE JUPATI (<i>Raphia taedigera Mart.</i>)	25
3.4 BIODIESEL	26
3.5 PROCESSO DE PRODUÇÃO DO BIODIESEL	29
3.6 ASPECTOS QUE INFLUENCIAM A REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO ...	31
4 MATERIAIS E MÉTODOS	37
4.1 REAGENTES	37
4.2 EQUIPAMENTOS E MÉTODOS	38
4.2.1 Caracterização físico-química do óleo de Jupati	38
4.2.1.1 Composição em Ácidos Graxos	38
4.2.1.2 Índice de Acidez	39
4.2.1.3 Índice de Peróxido	39
4.2.1.4 Índice de Saponificação	40
4.2.1.5 Índice de Matéria Insaponificável	40
4.2.1.6 Índice de Refração	40

4.2.1.7 Umidade	41
4.2.1.8 Massa Específica	41
4.2.1.9 Viscosidade Cinemática	41
4.2.1.10 Estabilidade Oxidativa	42
4.2.1.11 Índice de Iodo	42
4.2.2 Caracterização físico-química do biodiesel de jupati	43
4.2.2.1 Teor de Éster	43
4.2.2.2 Micro Resíduo de Carbono	43
4.2.2.3 Corrosividade ao Cobre	44
4.2.2.4 Teores de Glicerina Livre, Glicerina Total, Mono-, Di- e Triglicerídeos	44
4.2.2.5 Teor de Cinzas Sulfatadas	45
4.2.2.6 Conteúdo de Álcool	45
4.2.2.7 Aspecto	45
4.2.2.8 Ponto de Fulgor	46
4.2.2.9 Ponto de Entupimento de Filtro a Frio	46
4.2.2.10 Teor de Água	47
4.2.2.11 Estabilidade Oxidativa	47
4.2.2.12 Massa Específica a 20 °C	48
4.2.2.13 Viscosidade Cinemática a 40 °C	48
4.2.2.14 Índice de Acidez	49
4.2.2.15 Ressonância Magnética Nuclear de ¹ H	49
4.2.2.16 Ressonância Magnética Nuclear de ¹³ C	49
4.3 OBTENÇÃO DOS ÉSTERES	49
4.4 PURIFICAÇÃO DOS ÉSTERES	50
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	52

5.1 CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO DE JUPATI	52
5.2 CARACTERIZAÇÃO DO BIODIESEL DE JUPATI	56
5.2.1 Caracterização do biodiesel etílico de jupati	56
5.2.2 Comparação entre o biodiesel etílico e metílico de jupati	68
5.2.3 Comparação entre o biodiesel etílico de jupati sintetizado por catalisadores diferentes	70
6 CONCLUSÃO	73
REFERÊNCIAS	74
ANEXO	82

1 INTRODUÇÃO

A crescente preocupação em relação ao meio ambiente e a rápida diminuição das reservas de combustíveis fósseis no mundo, que reflete no aumento do preço do petróleo, levou a exploração de óleos vegetais na produção de combustíveis alternativos.

Os triglicerídeos são considerados uma das melhores opções como fonte renovável de energia com potencial para substituir o diesel de petróleo (Fukuda *et al.*, 2001). Fontes comuns de triglicerídeos incluem óleos vegetais e gorduras animais. Entretanto, o uso direto de óleos vegetais e/ou mistura de óleos vegetais com diesel é difícil, principalmente pelo fato dos mesmos apresentarem alta viscosidade. Formação de goma devido à oxidação do óleo, polimerização durante combustão e estoque, depósito de carbono e espessamento do óleo lubrificante do motor estão entre os problemas mais comuns (Fukuda *et al.*, 2001). Como solução para esses problemas, derivados dos triglicerídeos de óleos vegetais, especificamente os ésteres de ácidos graxos (ou biodiesel) passaram a ser utilizados (Ma e Hanna, 1999; Fukuda *et al.*, 2001; Zhang *et al.*, 2003; Cardone *et al.*, 2003).

O biodiesel possui características similares às do diesel de petróleo, com a vantagem de apresentar emissões reduzidas de material particulado, compostos com enxofre e dióxido de carbono (Monyem e Van Gerpen, 2001; Al-Widyan *et al.*, 2002). Diversos testes com biodiesel já foram e são realizados em motores a diesel sem modificação em diversas partes do mundo (Ma e Hanna, 1999; Fukuda *et al.*, 2001). As conclusões indicaram que não há efeitos indesejáveis nesses motores para uma mistura de 20 % de biodiesel com diesel comum (B20).

Estudos também mostraram que a produção de biodiesel proveniente de óleos vegetais em comunidades pequenas e/ou cooperativas é viável economicamente e pode resultar na diminuição de custos envolvidos no cultivo de oleaginosas se o combustível for utilizado em máquinas e equipamentos envolvidos nesse cultivo (Bender, 1999).

Esse contexto justifica o interesse do governo brasileiro em retomar as pesquisas sobre fontes renováveis alternativas ao petróleo, com o propósito de integrar as preocupações sociais e ambientais num plano de desenvolvimento sustentável que aperfeiçoe a rentabilidade econômica e a criação de valor. O Brasil, como detentor de enormes quantidades de terras cultiváveis e grande produtor agrícola, passa a apostar novamente na utilização de biomassa como uma opção viável para a obtenção de combustível.

O desenvolvimento do biodiesel passou a ser, oficialmente, uma peça tecnológica fundamental, sobretudo após a portaria Nº 702 de 30 de Outubro de 2002 do Ministério da Ciência e Tecnologia que instituiu o Programa Brasileiro de Desenvolvimento Tecnológico de Biodiesel – PROBIODIESEL. O programa tem o intuito de promover o desenvolvimento científico e tecnológico do biodiesel, a partir de ésteres etílicos de óleos vegetais puros e/ou residuais.

Todos os óleos vegetais, enquadrados na categoria de óleos fixos ou triglicéridicos, podem ser transformados em biodiesel. Desta forma, várias espécies de oleaginosas podem servir como fonte de triglicérides para a produção de biodiesel. Neste contexto, o óleo de *Raphia taedigera Mart.*, popularmente conhecido na região amazônica como jupati, é estudado quanto a sua viabilidade para a produção de biodiesel.

1.1 Biodiesel no Mundo

Conforme Holanda (2006), a produção de biocombustíveis da união europeia deve atingir 13,5 milhões de toneladas em 2010. No ano de 2005 a produção do combustível aumentou 65 %. No ano corrente a meta da união europeia é atingir 5,75 % de biodiesel adicionado ao diesel. No mercado internacional, o biodiesel produzido tem sido usado em veículos de passeio, transportes, frotas de caminhões, geração de eletricidade, tratores, entre outros.

A produção comercial de biodiesel na Europa se iniciou em 1992. Até 1998 a estrutura da produção de biodiesel avançou vagarosamente, devido principalmente a incertezas no mercado e ao cálculo dos riscos envolvidos. Porém, nesta década a produção ganhou força e expectativa, devido principalmente a produção alemã.

Atualmente, a União Europeia é o maior produtor mundial de biodiesel, com capacidade de produção de 7,76 milhões de toneladas. O país com maior produção mundial é a Alemanha, em 2006 a produção alemã foi em torno de 1,5 milhões de toneladas. O modelo de produção na Alemanha, assim como em outros países da Europa, tem características importantes. Nesse país, os agricultores plantam a canola para nitrogenar naturalmente os solos exauridos daquele elemento e dessa planta extraem óleo, que é a principal matéria-prima para a produção do biodiesel. Depois de produzido, o biodiesel é distribuído de forma pura, isento de qualquer mistura ou aditivação. Esse país conta com uma rede de mais de 1.000 postos de venda de biodiesel

A França também apresenta uma grande capacidade produtiva, com 502.000 toneladas (EBB, 2005). As motivações e os sistemas produtivos na França são semelhantes aos adotados na Alemanha, porém o combustível é fornecido no posto

já misturado com o óleo diesel de petróleo na proporção atual de 5 %. Contudo, esse percentual deveria ser elevado para 8 %. Atualmente, os ônibus urbanos franceses consomem uma mistura com até 30 % de biodiesel.

Os Estados Unidos possuem veículos movidos a biodiesel, sendo o óleo de soja o mais utilizado como fonte de triglicerídeos (Diesel Fuel News, 2002). Previsões para a produção de biodiesel indicam que de uma produção de 750.000 toneladas no ano 2000, a produção mundial vai aumentar para quantidade superior a 2.000,000 de toneladas em 2006 (Bondioli, 2004; UFOP 2005).

Nos últimos anos, vários países lançaram programas de incentivo à produção e ao consumo do biocombustível. Por outro lado, as perspectivas brasileiras de comercializar esse produto no mercado mundial existem, tendo em vista que em muitos países há previsão de demanda para o uso desses combustíveis. Mas essa possibilidade ainda é incerta devido à busca desses países por matérias-primas locais. Assim, a existência de um mercado mundial de biodiesel ainda é incerta.

1.2 Biodiesel no Brasil

O Brasil desenvolveu pesquisas sobre biodiesel, promoveu iniciativas para usos em testes e foi um dos pioneiros ao registrar a primeira patente sobre o processo de produção de combustível a partir de 1980. No ano de 2004, o Governo Federal, por meio do Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel - PNPB definiu todos os parâmetros necessários à produção e utilização do biodiesel no país.

Os aspectos relativos à cadeia produtiva, às linhas de financiamento e à estrutura da base tecnológica foram estabelecidos. O marco regulatório que autoriza

o uso comercial do biodiesel no Brasil considera principalmente a competitividade frente aos demais combustíveis e uma política de inclusão social. A produção a partir de diferentes oleaginosas e rotas tecnológicas são permitidas, o que possibilita a participação do agronegócio e da agricultura familiar.

A Portaria Nº 720, de 30 de Outubro de 2002, instituiu o Programa Brasileiro de Biodiesel, demonstrando o esforço do governo federal em empreender-se rumo ao desenvolvimento sustentável, ou seja, balizando os aspectos econômicos, sociais e ambientais. Em 6 de Dezembro de 2004 foi lançado oficialmente o Programa Nacional de Produção de Biodiesel - PNPB, regulamentado pela Lei Nº 11.097, de 2005. Esta lei estabelece a obrigatoriedade da adição de uma porcentagem de biodiesel ao óleo diesel comercializado em qualquer parte do território brasileiro. A partir de janeiro de 2008, entrou em vigor a obrigatoriedade da adição de 2 % (B2) sendo que em janeiro de 2010 esse percentual obrigatório passou a ser de 5 % (B5).

A especificação brasileira é similar à europeia e a americana, com alguma flexibilidade para atender às características de matérias-primas nacionais. Esta especificação editada em portaria pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP é considerada adequada para evitar alguns problemas, inclusive observados na Europa. A especificação europeia determina expressamente o uso de metanol para produção de biodiesel. 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. A especificação do biodiesel nacional esta estabelecida pela Resolução Nº 7, implementada em 19 de Março de 2008, sendo que a mesma é requerida para a aprovação do biodiesel produzido no território nacional.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

- Este trabalho tem como objetivo sintetizar e caracterizar biodiesel a partir do óleo de jupati (*Raphia taedigera, Mart.*), utilizando como catalisador o ácido metano sulfônico e o álcool etílico como agente transesterificante.

2.2 Objetivos Específicos

- Determinar as propriedades físico-químicas do óleo de jupati;
- Sintetizar e caracterizar biodiesel de jupati pela rota metílica;
- Comparar as propriedades determinadas para os biodieseis sintetizados na rota etílica e metílica;
- Sintetizar e caracterizar biodiesel de jupati utilizando o ácido sulfúrico como catalisador;
- Comparar as propriedades determinadas entre os biodieseis sintetizados com ácido metano sulfônico e ácido sulfúrico;
- Caracterizar os biodieseis sintetizados quanto aos parâmetros combustíveis, afim de que os mesmos estejam dentro dos parâmetros especificados pela ANP;

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 COMPOSIÇÃO QUÍMICA DE ÓLEOS E GORDURAS

A primeira distinção entre um óleo e uma gordura é a sua aparência física. De um modo geral, os óleos são definidos como substâncias líquidas à temperatura ambiente, enquanto que, as gorduras caracterizam-se como substâncias sólidas. As gorduras de origem vegetal comumente resultam de processos de hidrogenação de óleos vegetais. Os óleos e gorduras são formados, principalmente, por triglicerídeos (triacilgliceróis), resultante da combinação entre três moléculas de ácidos graxos e uma molécula de glicerol.

Os ácidos graxos presentes nos óleos e gorduras são constituídos, geralmente, por ácidos carboxílicos que contêm de 4 a 30 átomos de carbono na sua cadeia carbônica e podem ser saturados ou insaturados. O número de insaturações pode variar de 1 a 6, sendo que três insaturações são comuns e que existe um predomínio de isômeros cis, especialmente nos óleos e gorduras naturais.

3.2 MATÉRIA-PRIMA

No Brasil a principal fonte de óleo vegetal para a produção de biodiesel é a soja, porém outras oleaginosas como o girassol, o algodão e o dendê são utilizados como matéria prima. Uma das características do biodiesel é a regionalização, que enfatiza o aproveitamento de matéria prima disponível em cada local. Para a região norte do país as oleaginosas previstas pelo Governo Brasileiro são a palma e a soja. Porém, para o cultivo dessas oleaginosas comerciais pode ocorrer desmatamento irregular da floresta, ocasionando vários problemas ambientais.

Entre as gorduras animais com potencial para produção de biodiesel, destacam-se o sebo bovino, os óleos de peixes, a banha de porco, entre outros. Os óleos e gorduras residuais, resultantes de processamento doméstico, comercial e industrial também podem ser utilizados como matéria-prima.

Os óleos de frituras representam um grande potencial de oferta. Um levantamento primário da oferta de óleos residuais de frituras, suscetíveis de serem coletados, revela um potencial de oferta no país superior a 30 mil toneladas por ano.

Para produzir a matéria prima necessária para atender a indústria de biodiesel, impõe-se um dramático investimento em PD&I (Pesquisa, Desenvolvimento e Inovação), de maneira a promover um adensamento energético das espécies oleaginosas.

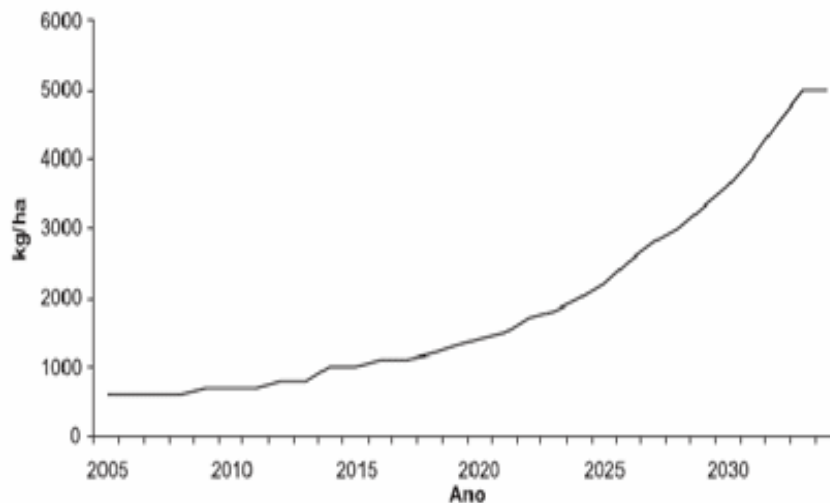


Figura 1. Estimativa da produtividade de óleo.

Fonte: <http://www.biodieselbr.com/plantas/oleaginosas.html>

Elaboração D. L. Gazzoni.

O cenário, projetado na Figura 1, pressupõe que, ao final do período, a média de produtividade será de 5 t/ha, em oposição aos 600 kg/ha atuais. Essa evolução ocorrerá, inicialmente, por melhoria nos sistemas de produção, aumento de produtividade e de teor de óleo das oleaginosas atuais (Biodieselbr, 2010).

3.3 O ÓLEO DE JUPATI (*Raphia taedigera* Mart.)

Uma alternativa a fim de se reduzir problemas ambientais quanto ao cultivo de oleaginosas seria o manejo sustentável da floresta visando à utilização de oleaginosas nativas, o que torna a investigação de fontes alternativas de óleos a partir de espécies típicas da Amazônia relevante. Uma oleaginosa típica da Amazônia é o Jupati (*Raphia taedigera* Mart.), que é uma palmeira de espique baixo, porém de folhas grandes e compridas que se desenvolve em terrenos alagados pela maré, à beira dos rios e nas ilhas baixas. A Figura 2 ilustra a árvore do jupati.



Figura 2. Árvore do Jupati (*Raphia taedigera* Mart.).

Fonte: www.agaclar.net/i/raphia_taedigera.jpg

O fruto apresenta uma forma elipsoidal, possuindo cerca de 7 cm de comprimento e de 3 - 4 cm de diâmetro, como mostra a Figura 3. É constituído por um caroço recoberto uma massa amarela e oleosa, que é recoberta por uma epiderme formada de escamas duras (Pesce, 2009).



Figura 3. Fruto de Jupati.

O óleo de jupati foi obtido em cooperativa incentivada por projetos governamentais, através de manejo sustentável de recursos da floresta Amazônica. Devido ao trabalho artesanal da extração do óleo, o mesmo apresentou baixa qualidade, ou seja, valores relativamente elevados de parâmetros como índice de acidez, umidade e índice de peróxido.

3.4 BIODIESEL

A primeira menção a respeito do emprego de óleos vegetais em motores diesel foi feita por Rudolf Diesel (Vermeersch, 2002), antes de 1900. Mas a utilização direta de óleos vegetais ou da mistura óleo diesel/óleo vegetal nos motores diesel possuía o inconveniente da queima incompleta e conseqüentemente formação de depósitos no motor, bem como o do mau cheiro devido à formação de acroleína ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CHO}$), nociva à saúde (Lopes, 1983).

Pesquisas mostraram que derivados de óleos vegetais apresentariam características muito próximas as do óleo diesel (Otera, 1993; Fukuda *et al.*, 2001)

quando submetidos a um processo de transesterificação com alcoóis de cadeia curta, sendo que os ésteres obtidos poderiam ser utilizados diretamente nos motores diesel sem que houvesse qualquer necessidade de adaptação do motor.

No Brasil, a ANP através da lei N° 11.097 de 13 de Janeiro de 2005 (que dispõe sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira definiu um biodiesel como sendo: “Biocombustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão ou, conforme regulamento, para outro tipo de geração de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustíveis de origem fóssil”.

Quimicamente, o biodiesel pode ser definido como um combustível alternativo constituído por ésteres alquílicos de ácidos carboxílicos de cadeia longa, provenientes de fontes renováveis como óleos vegetais ou gorduras animais, que podem ser utilizados diretamente em motores de ignição por compressão (motores do ciclo diesel).

O biodiesel pode ser obtido a partir da reação de transesterificação (que na realidade se constitui em uma alcoólise) de um óleo vegetal ou gordura animal na presença de alcoóis primários. Esta reação pode ser promovida por um catalisador ácido, básico ou enzimático sendo que um excesso do álcool se faz necessário devido à reversibilidade da reação.

Quanto a combustível, o biodiesel necessita de algumas características técnicas que podem ser consideradas imprescindíveis. A reação de transesterificação deve ser processada para que se atinja o máximo de conversão, acarretando a ausência total de ácidos graxos remanescentes e o biocombustível deve conter uma elevada pureza, apresentando valores mínimos de glicerina livre e total, de catalisador residual e de álcool excedente da reação. Além disso, outras

características do biodiesel são importantes quando analisamos certos aspectos (Neto *et al.*, 2000) que reforçam a necessidade de se viabilizar a introdução deste combustível na matriz energética brasileira:

- Aspecto Ambiental – O gás carbônico liberado durante a combustão do biodiesel nos motores pode ser reabsorvido durante a fase de crescimento das próprias plantas oleaginosas utilizadas para a obtenção dos óleos vegetais, favorecendo a fixação do carbono atmosférico como matéria orgânica, diminuindo teor de gás carbônico (CO₂) na atmosfera e reduzindo o aquecimento global.

- Aspecto Tecnológico – O uso comercial do biodiesel pode promover o aprimoramento de tecnologias, fortalecendo a indústria nacional de bens e serviços. Além disso, não haveria a necessidade de adaptação dos motores do ciclo diesel com injeção direta de combustível, sendo que a utilização do biodiesel (especificado dentro das normas de qualidade para o biodiesel) puro ou misturado com o diesel mineral melhoraria o desempenho dos motores onde fosse empregado.

- Aspecto Social – A utilização comercial do biodiesel no Brasil considera a diversidade de oleaginosas existente em cada região, possibilitando o melhor aproveitamento do solo disponível no país. O PROBIODIESEL, programa que tem o intuito de promover o desenvolvimento científico e tecnológico de biodiesel, com o objetivo de promover a inclusão social, criou instrumentos políticos como: regimes tributários diferenciados com base na região de plantio, do tipo de oleaginosa e da categoria de produção (familiar ou industrial); e o Selo Combustível Social, que concederá benefícios fiscais ao produtor industrial que adquirir matéria-prima de agricultores familiares.

- Aspecto Econômico – O uso comercial do biodiesel, inicialmente com a mistura chamada B2 (2 % de biodiesel misturado ao diesel mineral) e atualmente

B5, pode ser capaz de gerar um mercado interno em potencial, possibilitando ganhos à balança comercial com a redução das importações de diesel. Com o início da produção comercial, o Brasil teria a oportunidade de se tornar exportador de biodiesel para os países da União Européia. O biodiesel poderia também ser utilizado para a geração e abastecimento de energia elétrica em comunidades isoladas e dependentes de geradores movidos a óleo diesel mineral, sendo que essas comunidades poderiam aproveitar as oleaginosas locais para a produção do biodiesel. Assim, proporcionaria geração de renda, com mais empregos no campo e na indústria.

3.5 PROCESSO DE PRODUÇÃO DO BIODIESEL

Existem três maneiras de se produzir combustível a partir de óleo vegetal como fonte de triglicerídeos: pirólise, micro-emulsão e transesterificação.

A pirólise é a decomposição térmica de biomassa a altas temperaturas na ausência de ar. Os produtos formados geralmente são uma mistura de cinzas, líquidos (óleos oxigenados) e gases (metano, monóxido de carbono e dióxido de carbono). A pirólise do óleo vegetal produz diversos compostos que atendem a algumas das exigências para ser utilizado como combustível. Entretanto, os compostos produzidos variam com a fonte do óleo utilizado e apresentam grandes quantidades de cinzas, resíduos de carbono e ponto de orvalho (Ma e Hanna, 1999).

Micro-emulsão é definida como uma dispersão coloidal em equilíbrio de microestruturas fluidas e opticamente isotrópicas com dimensões da ordem de 1 a 150 nm, formadas espontaneamente por dois líquidos normalmente imiscíveis e por um ou mais anfifílicos iônicos ou não iônicos. A micro-emulsão de óleo vegetal com

solventes como etanol, metanol e 1-butanol foi estudada e apresentou resultados satisfatórios no conteúdo de cinzas, de enxofre e de ácidos graxos livres, mas a grande quantidade de depósitos de carbono, aumento da viscosidade do óleo lubrificante e a ocorrência de combustão incompleta em testes de laboratório com motores a diesel inviabilizaram a sua utilização (Ma e Hanna, 1999).

A transesterificação ou alcoólise tem sido o método mais adequado para a produção de biodiesel, pois a partir dele é possível diminuir consideravelmente os problemas associados à combustão de óleos vegetais *in natura*, tais como a baixa qualidade de ignição, ponto de fluidez elevado e altos índices de viscosidade e massa específica, gerando um biocombustível bastante semelhante ao óleo diesel convencional.

A transesterificação é uma reação orgânica onde um éster é transformado em outro pela mudança na porção alcóxi, podendo ser representada pela equação mostrada na Figura 4.

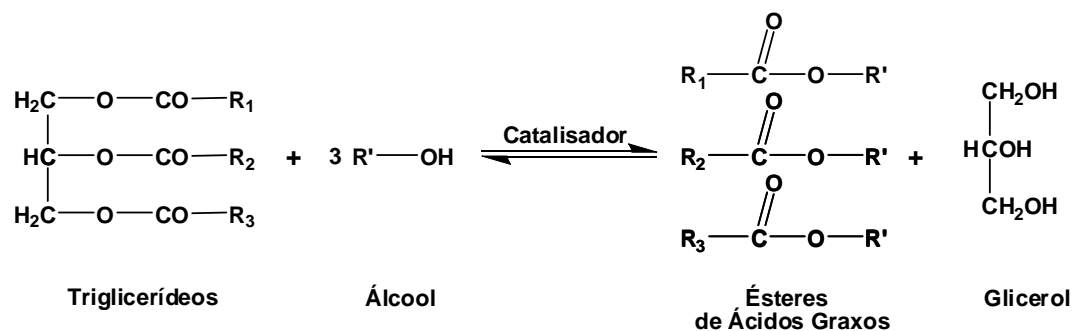


Figura 4. Reação de transesterificação de um triglicerídeo.

3.6 ASPECTOS QUE INFLUENCIAM A REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO

O equilíbrio na reação de transesterificação geralmente tende a favorecer a formação do éster, embora o mesmo tenha caráter reversível. A reação acontece essencialmente por mistura de reagentes, porém, o deslocamento da posição de equilíbrio da reação de transesterificação pode ser influenciado por uma série de aspectos que podem atuar isoladamente ou em conjunto (Ma e Hanna, 1999), sendo eles:

- Pureza dos reagentes;
- Tempo e temperatura de reação;
- Razão molar álcool:óleo;
- Velocidade de agitação;
- Tipo de catalisador.

A pureza dos reagentes é um fator importante que afeta significativamente o valor da conversão de biodiesel. O meio reacional deve estar isento de água para evitar a ocorrência de reações de hidrólise dos triglicerídeos e a formação de sabões que acabam consumindo o catalisador, levando a um aumento na viscosidade, formando emulsões e dificultando a separação da glicerina (Srivastava *et al.*, 2000).

O tipo de álcool também interfere na reação de transesterificação. O processo ocorre preferencialmente com alcoóis de baixo peso molecular ou constituídos por cadeias alquílicas menores (Freedman *et al.*, 1986), tais como metanol e etanol.

A tecnologia convencional de produção de biodiesel por via metílica está consolidada em virtude de o metanol ser mais barato que o etanol anidro e que por

possuir características físico-químicas como cadeia mais curta e maior polaridade, proporciona uma menor dificuldade na separação das fases do produto da reação de transesterificação (Lima *et al.*, 2004). Contudo, a utilização de etanol pode ser atrativa do ponto de vista ambiental, uma vez que este álcool pode ser produzido a partir de uma fonte renovável e, ao contrário do metanol, não levanta tantas preocupações relacionadas com a toxicidade.

No entanto, a utilização de etanol implica que este esteja isento de água, assim como, que o óleo utilizado como matéria-prima apresente um baixo conteúdo de água, pois caso contrário a separação da glicerina será difícil. Vale salientar que, no Brasil, atualmente, uma vantagem da rota etílica é a oferta desse álcool, de forma disseminada em todo o território nacional, enquanto, o metanol tem que ser importado e é derivado do petróleo, fugindo da característica de ser ecologicamente correto. A Tabela 1 apresenta uma comparação entre as principais características do metanol e do etanol anidro.

Tabela 1. Características do metanol e etanol

Características	Metanol	Etanol
Teor alcoólico	99,99 %	99,4 %
Origem	Predominantemente fóssil	Renovável
Periculosidade	Alta	Baixa
Produção	Ociosa	Consolidada
Risco de incêndio	Maior (chama invisível)	Menor

A taxa de conversão da reação de transesterificação aumenta com o tempo de reação. Freedman *et al.*, (1984), verificaram que o aumento do tempo de reação fez com que a taxa de conversão em biodiesel aumentasse consideravelmente, alcançando valores de até 98 %, sob relação molar metanol:óleo de 6:1, 0,5 % do

catalisador metóxido de sódio à 60 °C, usando os óleos de soja e girassol como matéria-prima.

A temperatura é uma das variáveis que mais influencia a velocidade e o rendimento da reação de transesterificação. Porém, após tempo suficiente, mesmo a temperatura ambiente, a reação se aproximará do seu término. Geralmente, a reação é conduzida próximo ao ponto de ebulição do álcool utilizado, para o etanol algo em torno de 70 a 80 °C, à pressão atmosférica. Porém, estas condições moderadas de reação requerem a remoção de ácidos graxos livres do óleo por refino ou pré-transesterificação. Os rendimentos máximos em ésteres aparecem à temperaturas que variam de 70 a 80 °C a uma relação molar álcool/óleo de 6:1. Um aumento na temperatura resulta em um efeito negativo na conversão.

Outra importante variável que afeta o rendimento de ésteres é a razão molar. Como mencionado, estequiometricamente a reação de transesterificação de óleos vegetais exige 3 mols do agente transesterificante para cada mol de triglicerídeo, de onde se formam 3 mols de éster e 1 mol de glicerina. Apesar de estarem associadas ao tipo de catalisador utilizado, em geral, quanto maior o excesso de álcool, maiores serão as taxas de conversão e menor é o tempo de reação, devido ao aumento da superfície de contato entre o álcool e os triglicerídeos (Kusdiana *et al.*, 2001).

Na reação de transesterificação, os reagentes inicialmente formam um sistema líquido bifásico. A reação é controlada por difusão e isto não funcionando em boas condições entre as fases, resulta em uma baixa velocidade da reação. O efeito da agitação é mais significativo durante o tempo de menor velocidade da reação. A partir do momento que uma única fase é estabelecida, a agitação torna-se de menor importância. Quando os alquilésteres são formados, estes agem como um solvente mútuo para os reagentes e um sistema monofásico é formado. A

compreensão dos efeitos da agitação na cinética do processo de transesterificação é uma valiosa ferramenta no processo (Srivastava e Prasad, 2000).

Dentre os vários tipos de catalisadores estudados para a reação de transesterificação, os mais tradicionais são as bases e os ácidos, sendo os principais exemplos os hidróxidos e alcóxidos de metais alcalinos e os ácidos sulfúrico, fosfórico, clorídrico e organossulfônicos (Suarez *et al.*, 2007).

Os catalisadores básicos tradicionais são largamente utilizados na indústria para a produção de biodiesel, pois, além da reação de transesterificação ocorrer mais rapidamente (Costa Neto *et al.*, 2000) estes catalisadores são menos corrosivos quando comparado aos catalisadores ácidos e são eliminados com mais facilidade do meio reacional por neutralização com ácidos orgânicos com a conseqüente formação de sais insolúveis (Schuchardt *et al.*, 1998).

No entanto, a catálise básica apresenta problemas operacionais quando o óleo vegetal apresenta altos teores de ácido graxo livre, pois são formados sabões que, além de consumirem parte do catalisador durante sua formação, acabam gerando emulsões e dificultando a separação dos produtos (ésteres e glicerina) no final da reação. O mesmo ocorre quando existe quantidade considerável de água no meio reacional, pois, como discutido, este contaminante leva à formação de ácidos graxos pela hidrólise dos ésteres presentes (Suarez *et al.*, 2007).

O mecanismo de transesterificação de um óleo vegetal com etanol em meio básico (Vargas, 1996) está representado na Figura 5.

Para óleos vegetais com elevado índice de acidez, seria mais viável a utilização de catalisadores ácidos, que permitem a obtenção de elevados rendimentos em ésteres alquílicos sem a necessidade de um pré-tratamento da matéria-prima. No entanto, a catálise ácida possui o inconveniente de exigir altas

temperaturas, requer uma alta razão molar álcool/óleo, e exigir longos períodos de síntese (Canakci e Van Gerpen, 1999).

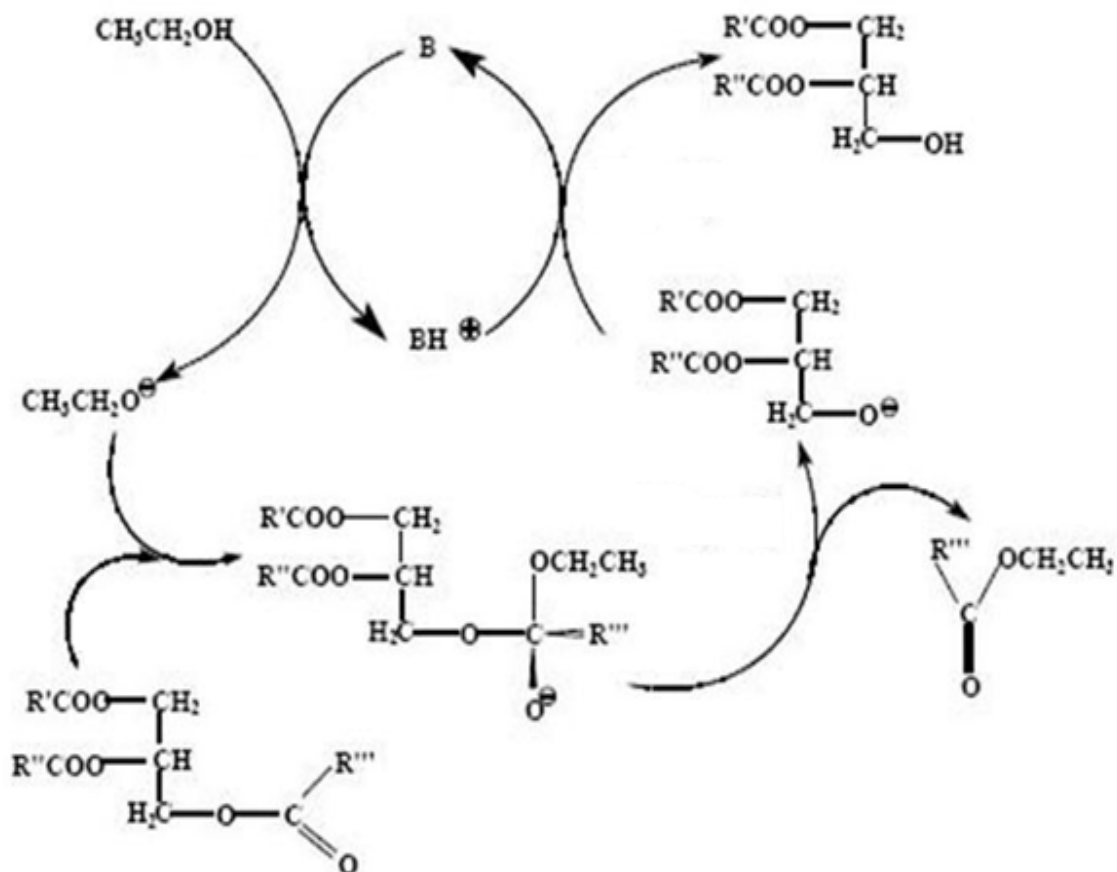


Figura 5. Representação mecânica das etapas envolvidas na transesterificação de óleos vegetais com etanol, considerando-se catálise básica. R', R'', R''', grupos alquila; B, base (catalisador) (Vargas, 1996).

O mecanismo de transesterificação de óleos vegetais com etanol via catálise ácida (Vargas, 1996) por ácidos de Brönsted está representado pela Figura 6.

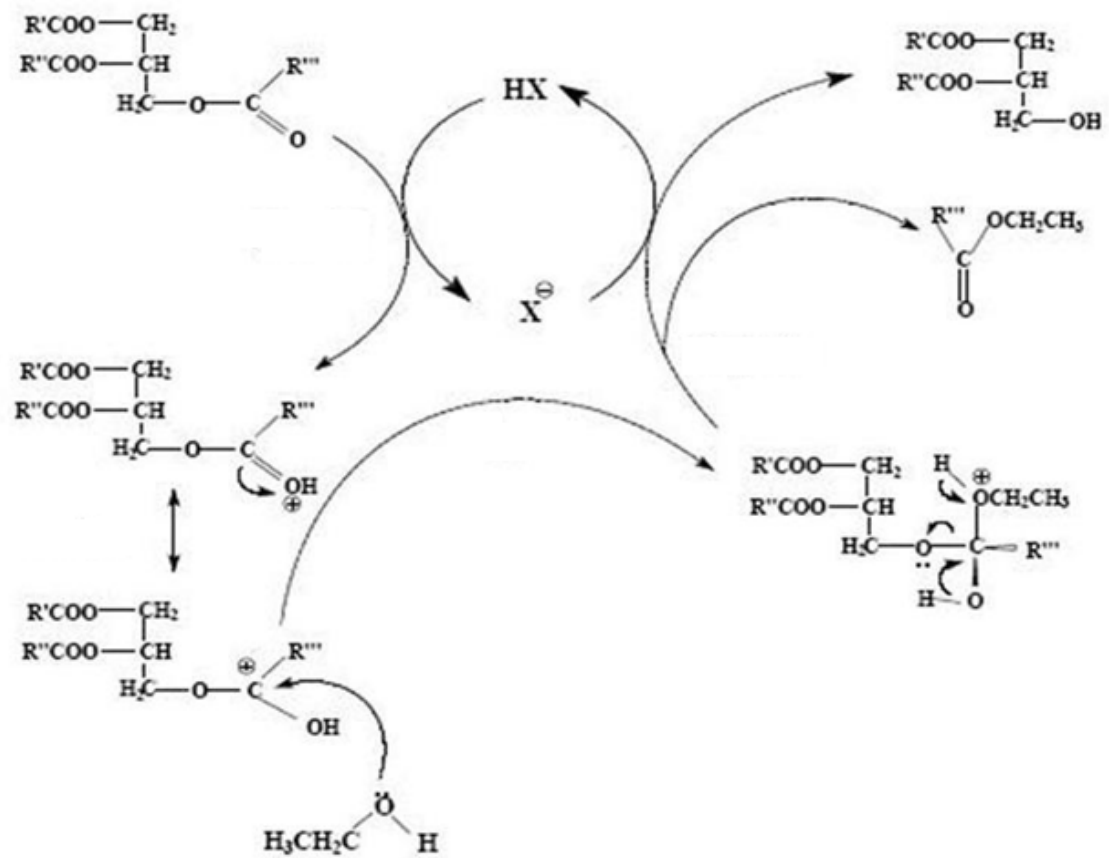


Figura 6. Representação mecânica das etapas envolvidas na transesterificação de óleos vegetais com etanol, considerando-se catálise ácida. R', R'', R''', grupos alquila; HX, ácido prótico (catalisador) (Vargas, 1996).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 REAGENTES

O óleo de Jupati foi obtido na Cooperativa Multi-Produtos de Santo Antônio – CMSA, localizada as margens do Rio Parauau, na ilha de Siriri pertencente ao município de Breves, da ilha de Marajó – Pará, (ver Anexo A.1).

O óleo de palma foi gentilmente cedido pela empresa Agropalma S. A.

Os reagentes utilizados na síntese, secagem e lavagem do biodiesel como, o Álcool Etílico (99,5 %) e o Sulfato de Sódio Anidro (99 %) foram comprados da Synth, o Bicarbonato de Sódio (99 %) e o Álcool Metílico (99,5 %) foram comprados da Nuclear, o Ácido Sulfúrico (95 - 97 %) foi comprado da Merk e o Ácido metano-sulfônico foi gentilmente cedido pela Agropalma S. A. Os reagentes foram utilizados sem purificação prévia.

Os reagentes utilizados na caracterização do óleo e do biodiesel como os padrões cromatográficos, Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos (C 4:0 – C 24:0), MSTFA (N-metil-N-trimetilsilil-trifluoroacetamida), C 17:0 (Metil-heptadecanoato (99,9 %), Tricaprina e Butanotriol foram comprados da Aldrich. O Heptano e a Acetona foram comprados da VETEC, o Hidróxido de Potássio e o Hidróxido de Sódio foram comprados da ECIBRA, o BF_3 (12 % em metanol) foi comprado da Acros, o Álcool Isopropílico (99,5 %) foi comprado da IMPEX, o Tolueno (99,5 %) foi comprado da Fmania, o Ácido Acético (99,7 %), o Éter Etílico (98 %) e o Clorofórmio (99 %) foram comprados da Synth, todos os reagentes são de pureza analítica.

4.2 EQUIPAMENTOS E MÉTODOS

O óleo foi analisado de acordo com as normas oficiais da AOCS (*American Oil Chemists Society*). As análises de biodiesel (B100) foram realizadas de acordo com as normas da *American Society of Testing and Materials* (ASTM), *European Committee for Standardization* (CEN) e *Associação Brasileira de Normas Técnicas* (ABNT) indicadas pela Resolução nº 07 da ANP, (ver Anexo A.2).

4.2.1 Caracterização físico-química do óleo de Jupati

4.2.1.1 Composição em Ácidos Graxos

A composição em ácidos graxos do óleo de Jupati foi determinada por cromatografia gasosa de acordo com o método oficial AOCS Ce 1-62, utilizando um cromatógrafo com auto-injetor CP 3800 Varian, equipado com Detector de Ionização de Chama (FID), apresentando as seguintes características: coluna capilar CP WAX 52 CB com 30 m de comprimento, 0,32 mm de diâmetro interno e 0,25 µm de filme. O gás Hélio foi utilizado como fase móvel, na razão de 1,0 mL/min. A programação de temperatura usada foi T₁ 80 °C por 2 min., R₁ 10 °C/min. T₂ 180 °C por 1 min., R₂ 10 °C/min., T₃ 250 °C por 5 min. A solução de referência continha padrões de ésteres metílicos.

- Foi injetado 1 µL (microlitro) da solução de referência no cromatógrafo gasoso e os ésteres metílicos foram eluídos, determinando-se os tempos de retenção de cada padrão isoladamente;

- Foi injetado 1 μL da solução da amostra esterificada no cromatógrafo gasoso e os ésteres metílicos foram identificados por comparação dos tempos de retenção com os da solução de referência. A análise quantitativa foi realizada por normalização interna, assumindo que todos os componentes da amostra estão representados no cromatograma obtido, de tal forma que as áreas de todos os picos representam 100 % com eluição total.

4.2.1.2 Índice de Acidez

O índice de acidez é definido como o número de miligramas de hidróxido de potássio (KOH) necessários para neutralizar os ácidos graxos livres de um grama de amostra de gordura ou óleo (Moretto e Fett, 1998). Ribeiro e Seravalli (2004) revelaram que o estado de conservação do óleo está intimamente relacionado com a natureza e qualidade da matéria-prima, com a qualidade e o grau de pureza do óleo, com o processamento e, principalmente, com as condições de conservação, pois a decomposição dos glicerídeos é acelerada por aquecimento e pela luz, enquanto a rancidez é quase sempre acompanhada da formação de ácido graxo livre. O Índice de Acidez foi determinado seguindo o método oficial AOCS Cd 3d-63.

4.2.1.3 Índice de Peróxido

O índice ou teor de peróxidos é um indicador do grau de oxidação do óleo ou gordura. A sua presença é indício de deterioração, que poderá ser verificada com a mudança do sabor e do odor característicos dos óleos. É definido em termos de miliequivalentes de peróxidos por 1000 g de óleo, que oxidam o iodeto de potássio

nas condições do teste. O Índice de Peróxido foi medido de acordo com o método oficial AOCS Cd 8-53.

4.2.1.4 Índice de Saponificação

Conforme Ribeiro e Seravalli (2004) o índice de saponificação pode estabelecer o grau de deteriorização e estabilidade, verificar se as propriedades dos óleos estão de acordo com as especificações e identificar possíveis fraudes e adulterações. O índice de saponificação é definido como o número de miligramas de hidróxido de potássio (KOH), necessários para saponificar os ácidos graxos resultantes da hidrólise de um grama de amostra. Esse índice é inversamente proporcional ao peso molecular médio dos ácidos graxos dos triglicerídeos. O Índice de Saponificação foi medido seguindo o método oficial AOCS TI 1a-64.

4.2.1.5 Índice de Matéria Insaponificável

O índice de matéria insaponificável corresponde à quantidade total de substâncias dissolvidas nos óleos e gorduras, geralmente tocoferóis, esteróis e hidrocarbonetos, que após saponificação com álcalis são insolúveis em solução aquosa, porém, são solúveis em solventes comuns de gorduras (Moretto e Fett, 1998). O Índice de Matéria Insaponificável foi determinado de acordo com o método oficial AOCS Ca 6b-53.

4.2.1.6 Índice de Refração

O índice de refração das gorduras eleva-se com o aumento do comprimento da cadeia de glicerídeos e com a insaturação, correlaciona-se com o índice de iodo que permite conhecer o grau de insaturação das moléculas (Moretto e Fett, 1998). O Índice de Refração foi determinado de acordo com o método oficial AOCS Cc 7-25, utilizando-se um refratômetro da marca Milton Roy Company acoplado a um banho termostático da marca Thermo Haake modelo C 10.

4.2.1.7 Umidade

É a quantidade de água não combinada na amostra. A existência de uma porcentagem mínima de água caracteriza-o como um produto de melhor qualidade com maior durabilidade (Vieira, 1994). Está relacionada com a estabilidade, a qualidade e a composição (Cechi, 2003). A Umidade foi determinada de acordo com o método oficial AOCS Ca 2b-38.

4.2.1.8 Massa Específica

Define-se como a propriedade da matéria correspondente à massa por volume, ou seja, a proporção existente entre a massa de um corpo e seu volume. A Massa Específica a 20 °C foi determinada de acordo com o método ASTM D 4052, utilizando-se um densímetro automático modelo DA-500 da marca KEM.

4.2.1.9 Viscosidade Cinemática

Segundo Moretto e Fett (1998), a viscosidade aumenta com o comprimento das cadeias dos ácidos graxos dos triglicerídeos e diminui quando aumenta a insaturação. A viscosidade relativamente alta dos óleos, superior à da água, se deve às atrações intermoleculares das grandes cadeias dos ácidos graxos, que constituem os triglicerídeos. Em geral, as viscosidades dos óleos decrescem ligeiramente com o aumento da insaturação, pois a hidrogenação provoca um pequeno aumento da viscosidade (Alvarado, 2001). A Viscosidade Cinemática a 40 °C foi determinada de acordo com o método ASTM D 445, utilizando-se um analisador automático de viscosidade, modelo VH1 da marca ISL.

4.2.1.10 Estabilidade Oxidativa

A estabilidade oxidativa, parâmetro essencial para avaliação da qualidade de óleos e gorduras, não depende apenas da composição química, mas reflete também a qualidade da matéria-prima, as condições a que foi submetido o produto durante o processamento e condições de estocagem (Garcia-Mesa *et al.*, 1993; Gutiérrez Rosales, 1989; Hill, 1994). Smouse (1995) completa que além destes fatores, a estabilidade oxidativa depende também da estocagem da semente e do óleo, da presença de sabões, de fosfolípidios e de pigmentos no óleo e das condições do processo de desodorização. A Estabilidade Oxidativa foi determinada de acordo com o método AOCS Cd 12b-92, utilizando-se um Rancimat 743 da marca Metrohm.

4.2.1.11 Índice de Iodo

O índice de iodo é a medida do grau de insaturação de um óleo, definido pela quantidade de halogênio absorvido em 100 g de amostra. Está relacionado com a quantidade de ligações duplas presentes na amostra. Sob determinadas condições, o iodo pode ser introduzido quantitativamente nas ligações duplas dos ácidos graxos insaturados dos triglicerídeos e proporciona uma medida do grau de insaturação da amostra. Quanto maior for o índice, maior será a insaturação da amostra. O Índice de Iodo Calculado foi determinado de acordo com o método AOCS Cd 1c-85.

4.2.2 Caracterização Físico-química do Biodiesel de Jupati

4.2.2.1 Teor de Éster

O teor de éster é a medida da pureza do biodiesel e é expresso como fração em massa (%). Para quantificar o teor de ésteres metílicos ou etílicos de ácidos graxos com cadeia entre C14 e C24 em amostras de biodiesel é indicada a norma EN 14103. Este parâmetro foi determinado por cromatografia gasosa utilizando-se um cromatógrafo com auto-injetor CP 3800 Varian equipado com Detector de Ionização de Chama (FID), apresentando as seguintes características: coluna capilar CP WAX 52 CB com 30 m de comprimento, 0,32 mm de diâmetro interno e 0,25 µm de filme. O gás Hélio foi utilizado como fase móvel na razão de 1,0 mL/min.

4.2.2.2 Micro Resíduo de Carbono

Corresponde ao resíduo total obtido quando uma amostra do combustível é submetida à evaporação e à pirólise. Para tanto, uma amostra do combustível é

submetida a uma temperatura de 500 °C sob atmosfera inerte. O resíduo de carbono é expresso em % massa. A determinação do Micro Resíduo de Carbono foi realizada de acordo com a norma ASTM D 4530, utilizando-se um Analisador de Micro Resíduo de Carbono da marca ALCOR.

4.2.2.3 Corrosividade ao Cobre

A determinação da Corrosividade ao Cobre foi realizada de acordo com a norma ASTM D 130, utilizando-se um Banho para Teste de Corrosão ao Cobre da marca Koehler.

4.2.2.4 Teores de Glicerina Livre, Glicerina Total, Mono-, Di- e Triglicerídeos

O teor de glicerina livre refere-se ao glicerol presente no combustível devido à separação incompleta das fases após o término da transesterificação. Embora o glicerol seja insolúvel no biodiesel, esse subproduto pode permanecer suspenso no biodiesel ou ligeiramente solubilizado no combustível.

Mono, di e triglicerídeos indicam que a reação de transesterificação foi incompleta. Como esses contaminantes são ésteres de glicerol, a soma dos três é denominada de glicerina ligada. A Glicerina total é o somatório da glicerina livre e ligada. Triglicerídeos, diglicerídeos, monoglicerídeos, glicerina livre e glicerina total são parâmetros relativos à eficiência da rota sintética e purificação do biodiesel.

Os conteúdos de Glicerina Livre, Glicerina Total, Mono-, Di- e Triglicerídeos são expressos em % massa e foram determinados por cromatografia gasosa de acordo com a norma ASTM D 6584, utilizando-se um cromatógrafo com auto-injetor

CP 3800 Varian equipado com Detector de Ionização de Chama (FID), apresentando as seguintes características: coluna capilar CP 9079 Varian com 15 m de comprimento, 0,32 mm de diâmetro interno e 10 µm de filme. O gás Hélio foi utilizado como fase móvel na razão de 1,0 mL/min.

4.2.2.5 Teor de Cinzas Sulfatadas

É o resíduo obtido da amostra de combustível após carbonização e tratamento com ácido sulfúrico. O teor de cinzas sulfatadas é um indicativo da concentração de aditivos contendo metais. As cinzas podem estar presentes sob a forma de sólidos abrasivos, sabões metálicos solúveis e resíduos do catalisador. O Teor de Cinzas Sulfatadas é expresso em % massa e foi determinado de acordo com a norma ASTM D 874, utilizando-se uma mufla da marca Linn-Elektro Therm.

4.2.2.6 Conteúdo de Álcool

Conteúdo alcoólico residual que não foi completamente removido do processo de síntese do biodiesel na etapa de purificação. É expresso em % massa. o Conteúdo de Álcool foi determinado por cromatografia gasosa de acordo com a norma EN 14110, utilizando-se um equipamento Headspace HT3 Teledyne Tekmar acoplado a um cromatógrafo CP 3800 Varian, o mesmo utilizado para a determinação do teor de éster. O gás Hélio foi utilizado como fase móvel na razão de 1,0 mL/min. A programação de temperatura usada foi T₁ 50 °C por 5 min.

4.2.2.7 Aspecto

Essa característica é uma indicação visual da qualidade e de possível contaminação do produto. O biodiesel deve apresentar-se límpido e isento de materiais em suspensão.

4.2.2.8 Ponto de Fulgor

Ponto de fulgor é, por definição, a menor temperatura corrigida para a pressão barométrica de 101,3 KPa na qual o biodiesel desprende vapores combustíveis em proporções suficientes para formar uma mistura inflamável com o ar, provocando um lampejo quando se aproxima uma pequena chama a sua superfície livre, sob condições específicas de ensaio. Considera-se atingido o ponto de fulgor quando uma chama aparece e propaga-se instantaneamente sobre a totalidade da superfície da amostra. É determinante para a classificação quanto à inflamabilidade de um material. O ponto de fulgor é expresso em °C. O Ponto de Fulgor foi determinado de acordo com a norma ASTM D 93, utilizando-se um Ponto de Fulgor Automático Pensky-Martens, modelo APM 7 da marca Tanaka.

4.2.2.9 Ponto de Entupimento de Filtro a Frio

O ponto de entupimento de filtro a frio é a mais alta temperatura na qual um dado volume de um líquido é impedido de atravessar um filtro padrão. É expresso em °C. O Ponto de Entupimento de Filtro a Frio foi determinado de acordo a norma ASTM D 6371, utilizando-se um Ponto de Entupimento de Filtro a Frio, modelo AFP-102 da marca Tanaka.

4.2.2.10 Teor de Água

É a medida quantitativa de água residual no biodiesel, é expressa em mg/kg. A presença de água em excesso pode contribuir para a elevação da acidez do biodiesel podendo torná-lo corrosivo. O Teor de Água foi determinado de acordo com a norma ASTM D 6304, utilizando-se um equipamento KF Coulometer modelo 831 da marca Metrohm.

4.2.2.11 Estabilidade Oxidativa

A oxidação forçada é obtida fazendo-se uma corrente de ar atravessar o combustível. Vapores gerados pelo processo de oxidação são carregados juntamente com o ar e capturados em um frasco contendo água, a solução aquosa obtida tem a sua condutividade monitorada. O período de indução corresponde ao tempo, em horas, necessário a um aumento rápido na condutividade medida. A Figura 7 mostra a representação da determinação desta análise. As oxidações ocorrem normalmente em posições alílicas dos ésteres graxos insaturados. A Estabilidade Oxidativa foi determinada utilizando-se um Rancimat, modelo 743 da marca Metrohm, de acordo com a norma EN 14112.

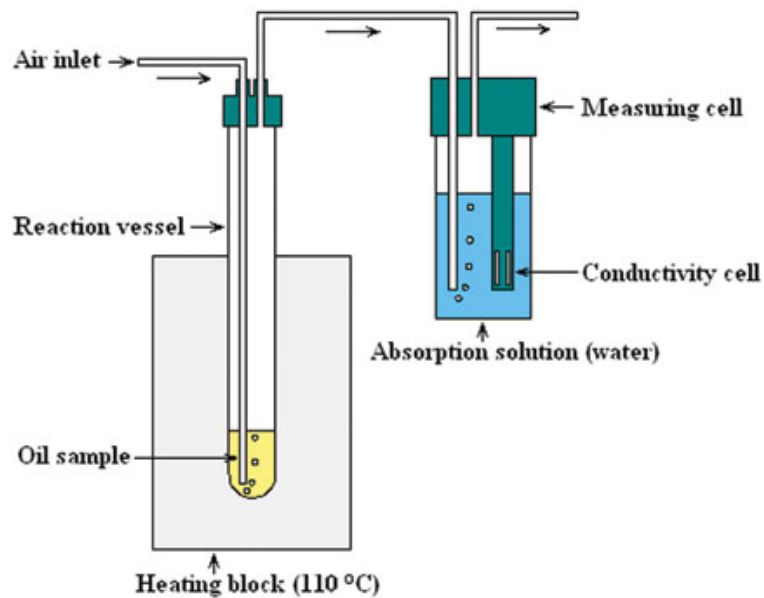


Figura 7. Representação da análise de estabilidade oxidativa.

4.2.2.12 Massa Específica a 20 °C

Massa por unidade de volume, expressa em kg/m^3 , medida através de um hidrômetro, densímetro ou densímetro digital. A massa específica depende da composição relativa dos ésteres graxos e também da presença de impurezas. A Massa Específica a 20 °C foi determinada de acordo com o método ASTM D 4052, utilizando-se um densímetro automático modelo DA-500 da marca KEM.

4.2.2.13 Viscosidade Cinemática a 40 °C

A viscosidade é a resistência à vazão que um líquido apresenta quando submetido à ação da gravidade. Na prática, mede-se o tempo de escoamento de determinado volume do líquido através de um viscosímetro capilar. A viscosidade cinemática é expressa em mm^2/s . A Viscosidade Cinemática a 40 °C foi determinada

de acordo com o método ASTM D 445, utilizando-se um analisador automático de viscosidade, modelo VH1 da marca ISL.

4.2.2.14 Índice de Acidez

É a quantidade de miligramas de hidróxido de potássio requerida para neutralizar os ácidos graxos livres contidos em um grama de amostra. É a medida direta da quantidade de ácido graxo livre presente no biodiesel. O índice de acidez foi determinado de acordo com o método EN 14104.

4.2.2.15 Ressonância Magnética Nuclear de ^1H

As amostras foram analisadas em um espectrômetro VARIAN modelo Mercury-300 (300 MHz), utilizando clorofórmio deuterado como solvente.

4.2.2.16 Ressonância Magnética Nuclear de ^{13}C

As amostras foram analisadas em um espectrômetro VARIAN modelo Mercury-300 (75 MHz), utilizando clorofórmio deuterado como solvente.

4.3 Obtenção dos ésteres

Para a reação de transesterificação foi utilizada uma manta aquecedora com agitação, um condensador e um balão de fundo redondo de 500 mL.

A mistura reacional contendo o Álcool Etílico (122 g) e o Óleo de Jupati (250 g) na razão molar de 9:1, e o Ácido Metano Sulfônico (catalisador), na concentração de 2 % (5 g) em relação à massa de óleo, foi processada sob refluxo e agitação por um período de tempo de 10 h. Após o fim da reação, a mistura foi transferida para um funil de separação de 500 mL para a separação dos ésteres (fase superior) do glicerol (fase inferior). Após separação, o glicerol foi removido do funil restando apenas os ésteres, que foram submetidos à purificação.

As sínteses do biodiesel metílico e do biodiesel catalisado por ácido sulfúrico foram processadas pela mesma rota descrita acima, ou seja, utilizando as mesmas concentrações, tempo reacional, razões molares, materiais e vidrarias.

4.4 Purificação dos ésteres

Os ésteres foram lavados com porções de 50 mL de água destilada e 50 mL de solução a 5 % de bicarbonato de sódio, para a remoção de impurezas como o álcool, o glicerol residual e o catalisador. Em seguida os ésteres foram secos com Sulfato de Sódio anidro, 10 % em relação à massa de óleo, e filtrados em funil de placa sinterizada. Após a lavagem e a secagem, os ésteres foram destilados a pressão reduzida. Após isso determinou-se a conversão (m/m) da reação e submeteu-se o biodiesel ao processo de caracterização.

A Figura 8 ilustra o fluxograma geral da produção do biodiesel de jupati e da caracterização óleo de jupati.



Figura 8. Fluxograma da síntese do biodiesel e caracterização do óleo de jupati.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização do óleo de jupati

O perfil cromatográfico do óleo de jupati é mostrado na Figura 9. A Tabela 2 apresenta a composição em ácidos graxos do óleo de jupati. Para fins de comparação, apresenta também a composição do óleo de palma, que é mundialmente conhecido.

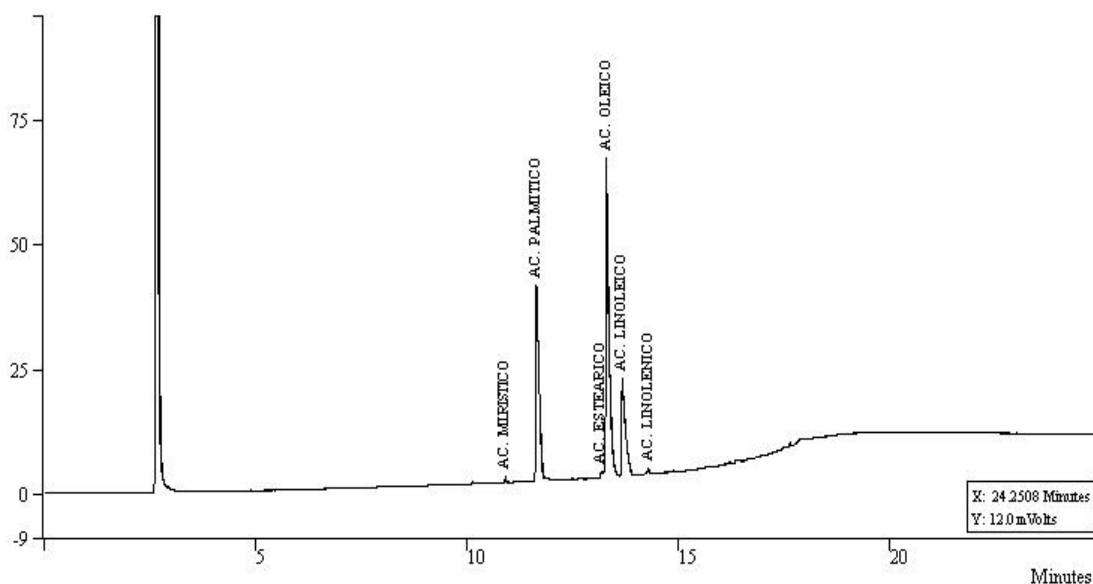


Figura 9. Cromatograma do óleo de jupati.

O óleo de jupati é composto por 32,8 % de ácidos graxos saturados e 67,2 % de ácidos graxos insaturados. Desde que grupos metilênicos adjacentes a duplas ligações são muito suscetíveis aos ataques dos radicais livres e como a taxa de oxidação dos ácidos linoléicos e linolênicos é respectivamente, 12 e 25 vezes maior que a do ácido oléico (Min e Boff, 2001; Knothe, 2006a), pode-se esperar do óleo de jupati uma menor estabilidade à oxidação em relação ao óleo de palma (*Elaeis guineensis*). Essa situação é comprovada pelo resultado da estabilidade oxidativa,

pois o período de indução do óleo de palma foi de 141,34 h (Corsini e Jorge, 2006) enquanto que o óleo de jupati obteve estabilidade oxidativa de 12,35 h. Vale ressaltar que o óleo de palma possui aproximadamente a metade do teor de ácido linoléico em relação ao óleo de jupati. A Figura 10 mostra a curva de estabilidade oxidativa do óleo de jupati.

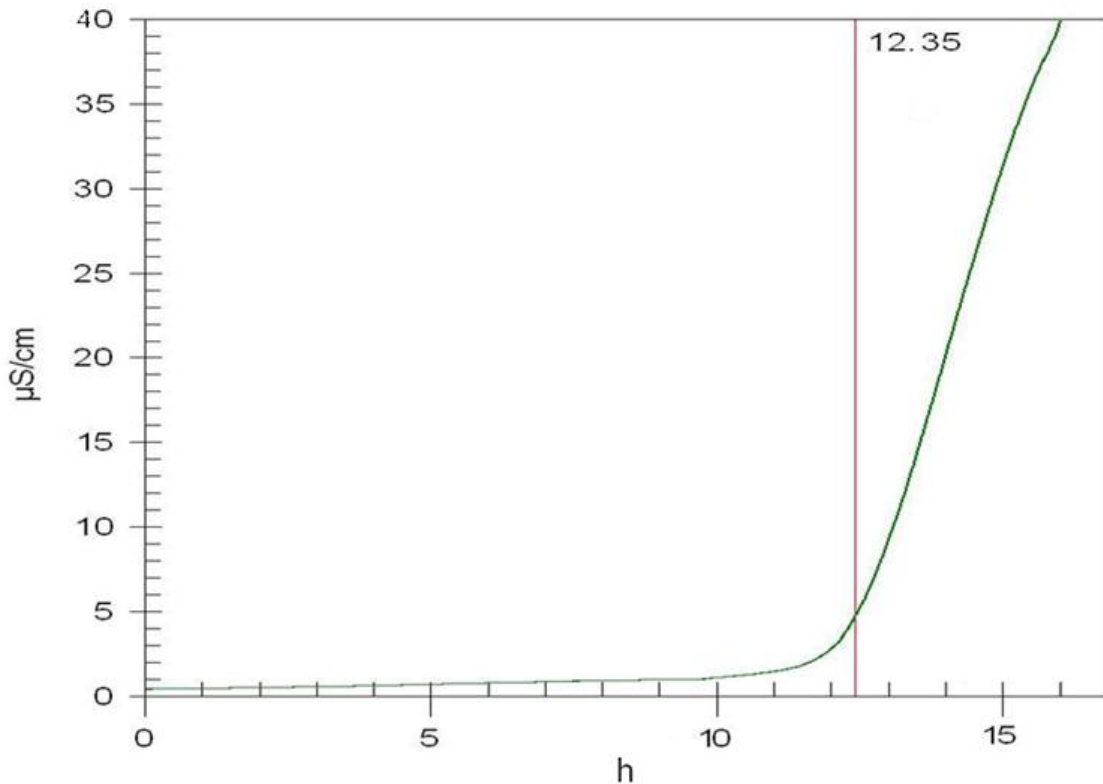


Figura 10. Curva de estabilidade oxidativa do óleo de jupati.

Outra propriedade que se refere à estabilidade oxidativa e às condições de armazenamento e conservação do óleo é o índice de peróxido, que determinado para o óleo de jupati obteve o valor de 13,0 mEq O_2/kg , pouco inferior ao máximo permitido a óleos prensados a frio e não refinados que é de 15,0 mEq O_2/kg (ANVISA, 2005).

Tabela 2. Composição química dos óleos de jupati e palma

Ácido Graxo	Concentração (%)	
	Óleo de jupati	Óleo de palma ^a
Láurico (C12:0)	-	0,18
Mirístico (C14:0)	0,3	0,7
Palmítico (C16:0)	32,0	41,4
Palmitoléico (C16:1)	-	0,12
Estearico (C18:0)	0,5	4,5
Oléico (C18:1)	47,5	43,5
Linoléico (C18:2)	19,0	8,6
Linolênico (C18:3)	0,7	0,18
Araquídico (C20:0)	-	0,3

^a Fornecido pela empresa Agropalma S. A.

Tabela 3 apresenta os resultados determinados para as propriedades físico-químicas do óleo de jupati utilizado neste trabalho.

O índice de acidez de um óleo é extremamente importante para a escolha do catalisador, já que para o uso de catálise básica recomenda-se que o óleo possua um índice de acidez menor que 3,0 mg KOH/g, pois acima deste valor a eficiência da reação de transesterificação pode estar comprometida devido a concorrência com a reação de saponificação (Meher *et al.*, 2006), que diminui a conversão e dificulta a separação das fases éster e glicerol. Para o óleo de jupati, o índice de acidez foi de 8,0 mg KOH/g, o que foi determinante para a escolha de um catalisador ácido, pois para o uso de catalisador básico necessitaria de uma neutralização do óleo, o que acrescentaria mais uma etapa ao processo. Isto não foi adotado, pois pretende-se apresentar uma alternativa para a utilização do óleo nas condições em que ele é produzido na cooperativa, sem necessitar de outros tratamentos do mesmo.

O índice de saponificação de 193,0 mg KOH/g para o óleo de jupati, é condizente com sua composição em ácidos graxos de maior massa molecular média, pois essas características são inversamente proporcionais. Por exemplo, o

óleo de tucumã (*Astrocaryum vulgare*) que apresenta um índice de saponificação de 239,6 mg KOH/g, pois este é composto basicamente por C12:0 e C14:0 (Lima *et al.*, 2007a).

Tabela 3. Propriedades físico-químicas dos óleos de jupati e palma

Propriedades	Óleo de Jupati	Óleo de Palma
Índice de Acidez, mg KOH/g.	8,0	0,3
Índice de Saponificação, mg KOH/g.	193,0	190,0-209,0 ^a
Índice de Matéria Insaponificável, %.	2,65	≤ 1,2 ^a
Índice de Peróxido, mEq O ₂ /kg.	13,0	≤ 6,0 ^a
Índice de Refração.	1,4630	1,4540-1,4560 ^a
Massa Específica a 25 °C, g/cm ³ .	0,9166	0,8910-0,8990 ^a
Viscosidade Cinemática, mm ² /s.	42,0	47,70
Estabilidade Oxidativa, h/110 °C.	12,35	141,34
Umidade, %.	1,0	≤ 1,0
Índice de Iodo.	75,06	51,0-55,0 ^a

^a Fornecido pela empresa Agropalma S. A.

Devido ao processo de extração empregado, o óleo de jupati apresentou 1% de água, um valor relativamente elevado que pode favorecer reações de hidrólises dos triglicerídeos transformando-os em ácidos graxos livres, que contribui para o aumento do índice de acidez e influencia negativamente na estabilidade oxidativa do óleo através da rancidez hidrolítica (Moretto e Fett, 1998). Com o intuito de diminuir o percentual de água no óleo de jupati, este foi submetido à secagem com sulfato de sódio anidro por 1 h.

Sabe-se que o índice de refração dos óleos eleva-se com o aumento do comprimento da cadeia dos triglicerídeos e com o aumento do grau de insaturação das moléculas, que é conhecido através do índice de iodo (Moretto e Fett, 1998). Observa-se que esta relação é obedecida quando se compara o óleo de jupati com os óleos de girassol e palma, pois o óleo de jupati apresenta índices de refração e iodo de 1,4630 e 75,06, respectivamente, enquanto que o óleo de girassol apresenta um índice de refração de 1,4679 (Jorge *et al.*, 2005) e um índice de iodo de 143,0 e

o óleo de palma apresenta em média um índice de refração de 1,4550 e um índice de iodo de 53,0. Os valores para o óleo de girassol são maiores devido o mesmo apresentar um maior percentual de ácidos graxos insaturados (88,0 %) do que óleo de jupati, que pelo mesmo motivo, apresenta maiores valores em relação ao óleo de palma.

A viscosidade cinemática determinada para o óleo de jupati foi de 42,0 mm²/s relativamente menor que a viscosidade cinemática do óleo de palma que é de 47,70 mm²/s. Este fato sugere que o óleo de jupati apresentará melhor miscibilidade dos reagentes e do catalisador na síntese do biodiesel, pois para óleos que possuem viscosidades elevadas necessita-se de uma agitação intensa principalmente no início da reação. O óleo de palma possui viscosidade cinemática maior do que o óleo de jupati, pois possui um menor grau de insaturação (Alvarado, 2001).

Resumindo, a análise físico-química do óleo utilizado para a produção de biodiesel é importante para atestar a sua qualidade, pois é através dos resultados dessas análises que se estabelece a necessidade ou não do uso de um pré-tratamento da matéria prima em questão, ou o tipo de catalisador mais recomendado.

5.2 Caracterização do biodiesel de jupati

5.2.1 Caracterização do biodiesel etílico de jupati

No Brasil, a Resolução N° 7 da ANP (Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustível), implementada em 19 de Março de 2008, estabelece a especificação do biodiesel puro (B100) e as metodologias para sua caracterização.

Os valores estabelecidos estão alinhados com os padrões internacionalmente aceitos (EN 14214 e ASTM D 6751). Já as metodologias devem ser realizadas de acordo com as normas da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), da American Society for Testing and Materials (ASTM), da International Organization for Standardization (ISO) e do European Committee for Standardization (CEN).

A espectrometria de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN ^1H) foi empregada com a finalidade de avaliar qualitativamente a formação dos ésteres etílicos e complementar a caracterização dos mesmos.

Gunstone e Knothe (2007) realizaram uma análise pormenorizada do etiléster de ácido esteárico, em que os diversos hidrogênios da molécula são classificados de **a** até **f** e os seus respectivos deslocamentos químicos identificados. A Figura 11 ilustra o espectro integrado do etiléster do ácido esteárico, onde é possível observar com clareza os diversos hidrogênios que constituem especificamente a molécula de etiléster do ácido esteárico. Esse espectro servirá como comparação ao espectro de RMN ^1H do biodiesel etílico de jupati.

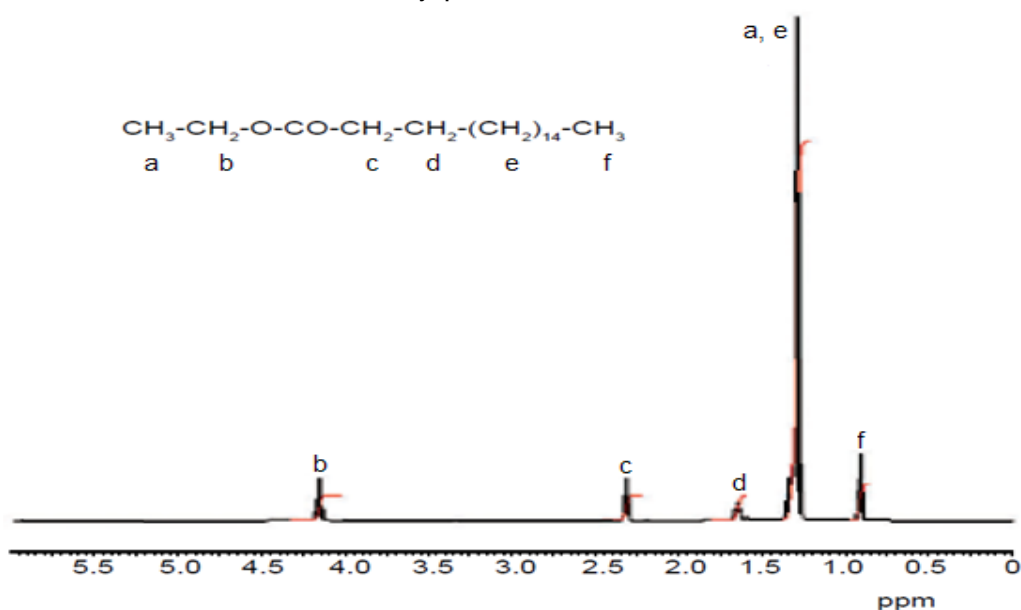


Figura 11. Espectro de RMN ^1H integrado do etiléster do ácido esteárico.

Fonte: (Gunstone e Knothe, 2007).

Assim, uma população de hidrogênios importantes caracterizados são os classificados pela letra **b**, localizados em campo mais baixo (hidrogênios menos blindados), contabilizando os hidrogênios do carbono metilênico do radical etóxi e que possuem um deslocamento químico de $\delta = 4,2$ ppm. Um segundo grupo de hidrogênios importantes, localizados em campo mais alto (hidrogênios sob efeito de maior blindagem) é observado de $\delta = 2,2$ ppm (letra **c**) e caracterizados como pertencentes ao carbono esterificado ao radical acil na molécula de etiléster do ácido esteárico. Os demais hidrogênios classificados com as letras **a**, **d**, **e** e **f** são os hidrogênios alifáticos da cadeia carbônica da molécula.

Analisando o espectro de RMN ^1H apresentado na Figura 12, espectro de RMN ^1H do biodiesel etílico de jupati, observa-se um deslocamento químico (quarteto) entre 4,0-4,2 ppm, correspondente aos hidrogênios metilênicos da etila ligada ao grupamento éster, deslocamento químico que está de acordo com o apresentado no espectro de RMN ^1H do etilester do ácido esteárico. Além desses, um pequeno deslocamento químico é encontrado na região de 4,2-4,3 ppm referentes aos resíduos de glicerídeos presentes no biodiesel de jupati, que é confirmando pelo baixo conteúdo destes contaminantes determinados através da análise de Glicerina livre e total.

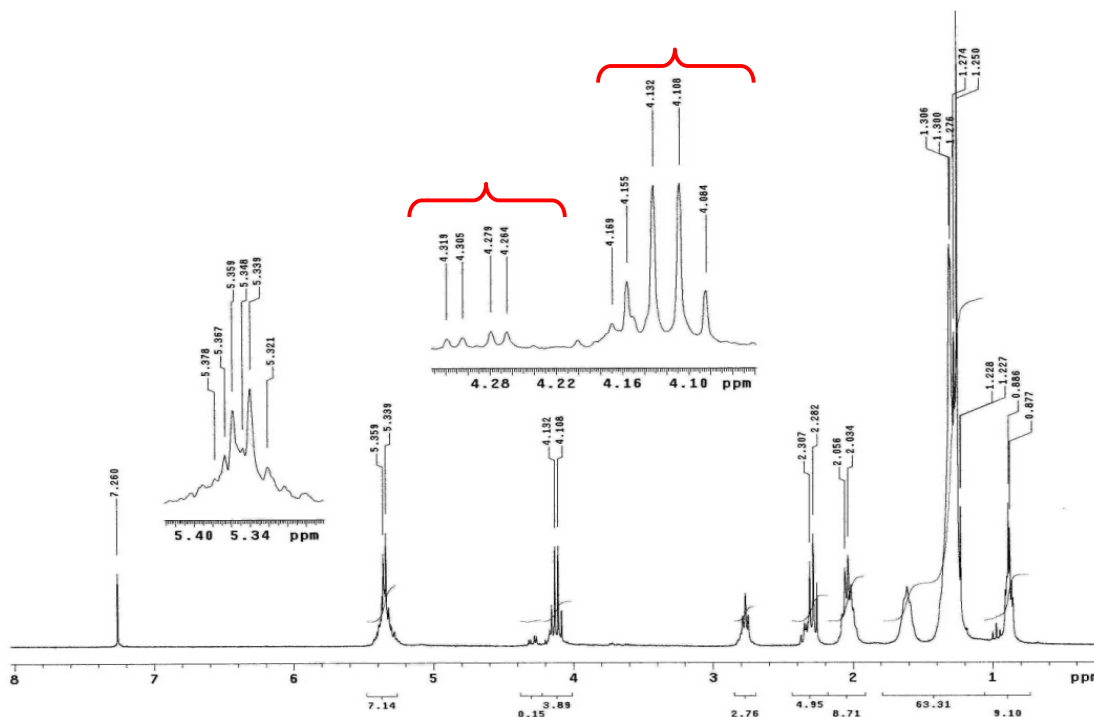


Figura 12. Espectro de RMN ^1H do biodiesel etílico de jupati.

A espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de ^{13}C é importante no estudo qualitativo da síntese do biodiesel, pois permite a identificação de sinais característicos dos ésteres etílicos obtidos ao final do processo de transesterificação do óleo. A Figura 13 mostra o espectro de RMN ^{13}C do biodiesel etílico de jupati.

A tabela 4 apresenta os principais sinais e seus respectivos grupos identificadores do espectro de RMN ^{13}C do biodiesel de jupati:

Tabela 4. Sinais e grupos identificadores da análise de RMN ^{13}C

Grupos identificadores	Sinais
-CH ₂ de etoxila	60 ppm
C de C=O de éster etílico	174 ppm
Mono-, di- e tri- Glicerídeos	≅ 62 e 69 ppm
C de C=O de glicerídeos	172,8 e 173,2

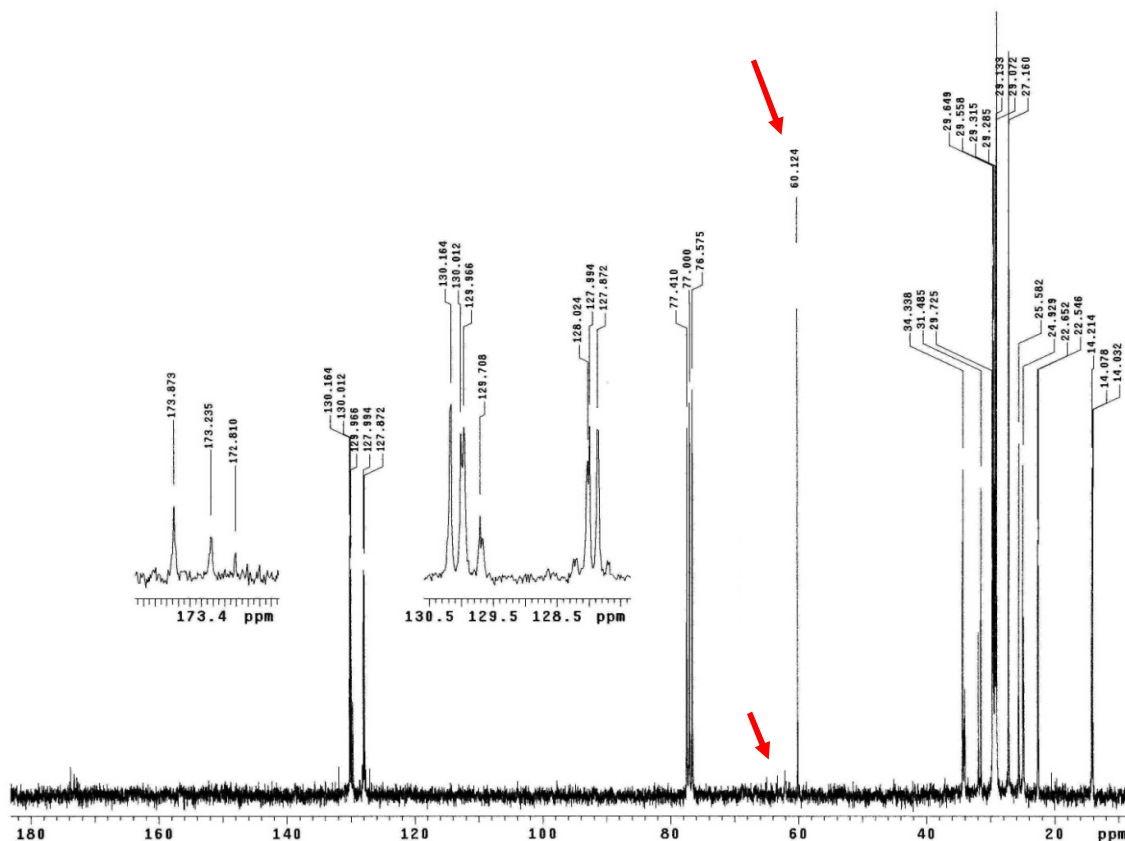


Figura 13. Espectro de RMN ^{13}C do biodiesel etílico de jupati.

Segundo Mannina *et al.*, 1999, a presença do sinal indicado na tabela acima, em 60 ppm, $-\text{CH}_2$ de etoxila, indica a formação do biodiesel após a reação de transesterificação, qualitativamente verifica-se uma boa formação dos ésteres através da intensidade deste sinal. A presença dos pequenos sinais em 62 e 68 ppm indicam a presença, mesmo que em baixas quantidades, de mono-, di- e triglicerídeos no biodiesel formado, que são confirmados com os pequenos sinais característicos de C de $\text{C}=\text{O}$ de glicerídeos presentes na região próxima a 173 ppm.

O espectro de RMN ^{13}C apresenta várias relações com outras características do biodiesel, como com a viscosidade e a massa específica. Por exemplo, quando o espectro apresentar sinais intensos característicos de mono-, di- e triglicerídeos isso pode sugerir que os valores de viscosidade cinemática a 40 °C e

a massa específica a 20 °C do biodiesel possa estar relativamente elevados, já que estes contaminantes, quando presente no biodiesel, influenciam nestes parâmetros.

A Tabela 5 apresenta os resultados das propriedades físico-químicas do biodiesel etílico de jupati.

Vários fatores influenciam na viabilidade da produção de biodiesel, entre os fatores técnicos estão o rendimento do processo e a pureza do produto. Pela rota de síntese apresentada neste trabalho, observa-se que tanto o rendimento do processo quanto a pureza do produto são considerados ótimos, pois possuem valores muito elevados considerando todos os inconvenientes técnicos que possa haver na produção de biodiesel como matéria-prima de baixa qualidade, catálise ácida e rota etílica.

A conversão da reação de transesterificação foi de 92,0 % em relação à massa inicial de óleo utilizada na reação e o teor de éster do biodiesel de jupati foi de 99,6 %, o que revela, nas condições de síntese utilizadas, uma ótima conversão dos triglicerídeos em ésteres. Compare-se, por exemplo, com o biodiesel etílico de mamona que, com razão molar Álcool:Óleo de 60:10, concentração de catalisado de 2 % e um tempo reacional de 10 h (Meneghetti *et al.*, 2006), apresentou teores de ésteres aproximadamente de 50,0 e 40,0 % utilizando como catalisador o HCl e H₂SO₄, respectivamente.

A pureza do biodiesel de jupati indica que o processo de síntese proposto por este trabalho é eficiente, com um ótimo rendimento e um teor de éster elevadíssimo, apesar de utilizar a catálise ácida, a rota etílica e um óleo de baixa qualidade no mesmo processo. Na literatura, existem pouquíssimos trabalhos empregando estas condições, uma vez que sua utilização implica normalmente em baixo rendimento e baixa conversão, além de dificuldade de separação de fases. Por isso, alguns

autores optam pelo tratamento da matéria prima, o que permite o uso de catalisadores básicos (Lin e Li, 2009; Encinar *et al.*, 2007), enquanto outros optam pelo uso do metanol devido possuir um custo menor, oferecer um alto nível de conversão e apresentar maior facilidade na separação das fases (Rashid *et al.*, 2008; Ma e Hanna, 1999).

O biodiesel etílico de jupati não apresentou problemas de contaminação por glicerídeos, glicerina livre e glicerina total, pois obtiveram valores baixíssimos, o que para a qualidade do produto é de extrema importância e revela, por via indireta, a ótima conversão dos triglicerídeos em ésteres. A Figura 14 apresenta o cromatograma da determinação dos conteúdos de glicerina livre e total e mono-, di- e triglicerídeos. Os valores destes contaminantes são consideravelmente baixos e não influenciam em propriedades como a massa específica, que obteve o valor de $869,7 \text{ kg/m}^3$, estando dentro dos limites estipulados pela ANP.

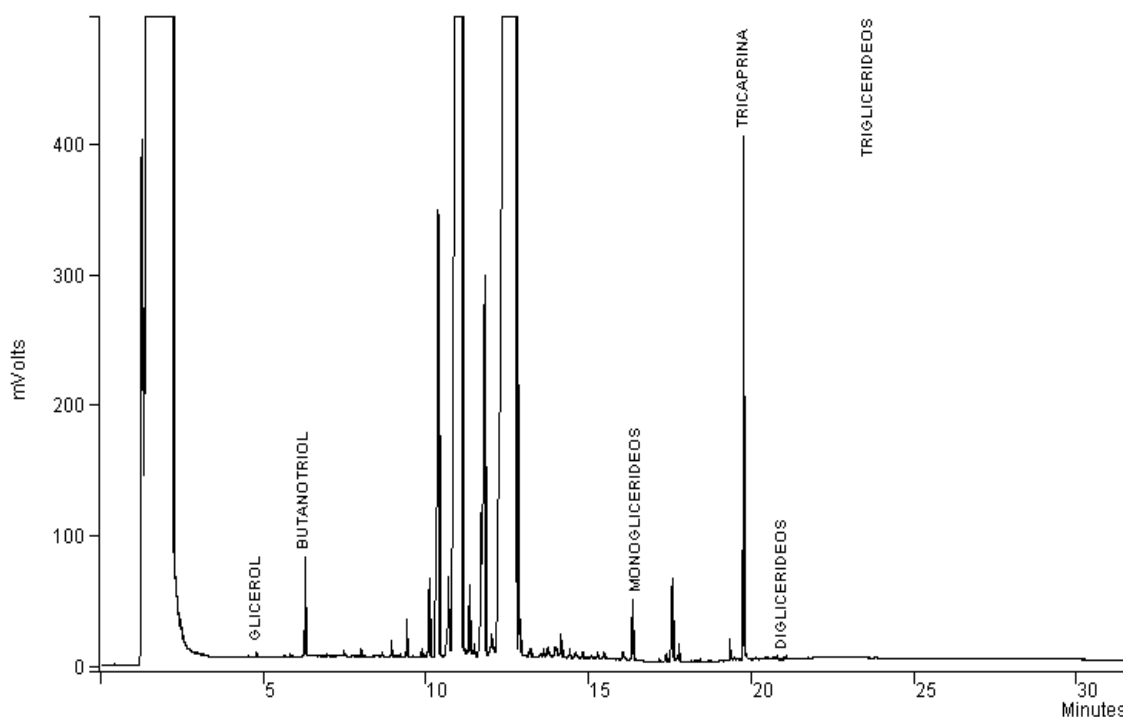


Figura 14. Cromatograma da análise de glicerina livre e total.

A viscosidade cinemática determinada para o biodiesel de jupati foi de 4,0 mm²/s, dentro dos limites estipulados pela ANP e sugere que o biodiesel não apresentará problemas relacionados à viscosidade elevada, como por exemplo, em sua atomização no momento de sua injeção na câmara de combustão, pois ao invés de ocorrer à formação de nuvens de pequenas gotas ocorre um jato líquido. Podendo levar ao entupimento dos bicos injetores.

Tabela 5. Propriedades físico-químicas do biodiesel etílico de jupati e limites ANP

Propriedades	RANP N° 07/2008	Biodiesel Etílico de Jupati
Aspecto 25 °C.	LII	LII
Massa Específica a 20 °C, (kg/m ³).	850-900	869,7
Viscosidade Cinemática a 40 °C, (mm ² /s).	3,0-6,0	4,0
Teor de Água, máx., (mg/kg).	500,0	447,3
Ponto de Fulgor, mín., (°C).	100,0	185,0
Teor de Éster, mín., (% massa).	96,5	99,6
Resíduo de Carbono, (% massa).	0,050	0,010
Cinzas Sulfatadas, máx., (% massa).	0,020	0,004
Corrosividade ao Cobre, máx.	1	1
Ponto de Entupimento de Filtro a Frio, (°C).	19,0	11,0
Índice de Acidez, máx., (mg KOH/g).	0,50	0,42
Glicerina Livre, máx., (% massa).	0,02	0,007
Glicerina Total, máx., (% massa).	0,25	0,120
Monoglicerídeos, (% massa).	—	0,397
Diglicerídeos, (% massa).	—	0,060
Triglicerídeos, (% massa).	—	0,009
Etanol, máx., (% massa).	0,20	0,001
Estabilidade Oxidativa, mín., (h).	6,0	6,5

Um parâmetro favorável ao biodiesel etílico de jupati é seu ponto de fulgor, cerca de três vezes superior ao ponto de fulgor do diesel tipo B, que é de 59 °C (Tavares *et al.*, 2006). O ponto de fulgor para amostras de biodiesel varia com o tipo de óleo e álcool empregado na sua produção. Por exemplo, os ésteres etílicos de

babaçu e girassol que apresentam pontos de fulgor de 122,0 e 174,0 °C (Lima *et al.*, 2007b; Tavares *et al.*, 2006), respectivamente. Para o biodiesel de jupati o ponto de fulgor determinado foi de 185,0 °C, superior ao valor mínimo estabelecido pela ANP. Isso garante maior segurança nos processo de manipulação, estocagem e transporte deste combustível.

Se uma concentração elevada de álcool residual estiver presente no biodiesel, o ponto de fulgor poderá ser determinado erroneamente, pois o valor indicado para o ponto de fulgor seria proveniente da inflamação dos vapores alcoólicos presentes no biodiesel e não dos vapores dos ésteres. O teor de álcool determinado para o biodiesel etílico de jupati foi de 0,001 % em massa, este valor está significativamente abaixo do valor máximo, que é de 0,50 % em massa, estipulado pela ANP. A Figura 15 ilustra o cromatograma da determinação do teor de etanol no biodiesel de jupati.

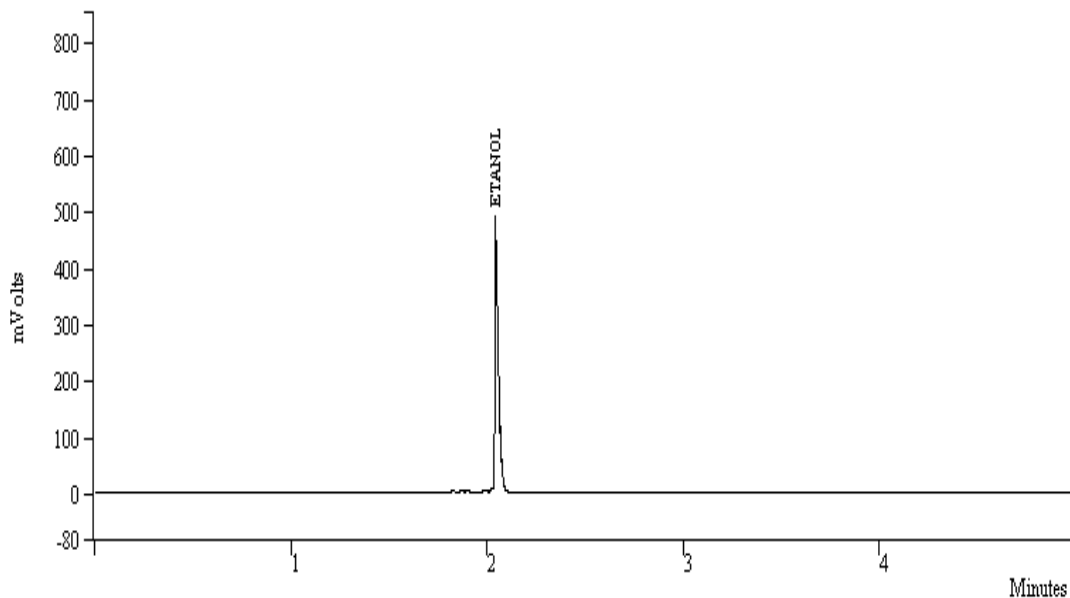


Figura 15. Cromatograma da análise teor de álcool.

O conteúdo de água determinado para o biodiesel etílico de jupati foi de 447,3 mg/kg, valor abaixo do máximo permitido pela ANP, o que favorece a baixa

proliferação de microorganismo no combustível, contribuindo para a estabilidade dos ésteres, além do bom funcionamento do sistema de injeção. O baixo teor de água presente no biodiesel de jupati indica que este não apresentará possíveis problemas como o de corrosão de partes do sistema de injeção diesel que são construídas com aço de alto teor de carbono (Srivastava e Prasad, 2000). Quando o biodiesel apresenta uma alta concentração de produtos intermediários da reação como mono- e diglicerídeos, tende a absorver água prejudicando a sua qualidade, porém este inconveniente está minimizado devido ao baixo conteúdo destes contaminantes presentes no biodiesel de jupati.

O valor determinado de cinzas sulfatadas no biodiesel etílico de jupati foi de 0,004 %, em massa, que está consideravelmente abaixo do limite máximo estipulado pela ANP. Isto implica que problemas como o desgaste do pistão e do cilindro (Knothe *et al.*, 2006b) referentes a elevadas concentrações de cinzas não será um inconveniente para o biodiesel de jupati, o que contribui para a boa qualidade do produto.

Assim como os sólidos inorgânicos, que são medidos pelo teste de cinzas sulfatadas, os compostos de enxofre podem ser provenientes do catalisador empregado na síntese do biodiesel. Para o parâmetro de corrosividade ao cobre o biodiesel de jupati obteve o valor de 1, sugerindo que o biodiesel não apresentará problemas de corrosão, que causam danos a partes do motor que são constituídas por ligas metálicas. O valor atribuído para a corrosividade ao cobre atende o limite estipulado pela ANP.

Apesar do emprego de catalisador ácido, o índice de acidez do biodiesel de jupati foi de 0,42 mg KOH/g, valor que está abaixo do limite máximo estipulado pela ANP. Isso contribui para a redução da catálise de reações intermoleculares dos

triacilgliceróis, não afetando significativamente na estabilidade térmica do combustível na câmara de combustão (Knothe *et al.*, 2006b), além de não contribuir de maneira mais efetivas para a corrosão das partes metálicas do motor. Valores elevados deste índice influenciam na hidrólise e na oxidação do biodiesel.

O valor para a análise de micro resíduo de carbono foi de 0,01 % em massa, cerca de dez vezes menor que o valor máximo estipulado pela ANP. Quando um combustível apresenta um resíduo de carbono elevado, isso indica que durante a combustão pode haver formação de depósitos no interior do cilindro e pode limitar os movimentos de partes móveis da região interna do bico injetor (Knothe *et al.*, 2006b).

Devido às posições CH_2 -alílicas nas duplas ligações presentes nas cadeias dos ácidos graxos e as posições *bis*-alílicas, presentes nos ácidos graxos poliinsaturados de ocorrência natural (AGPI), que são efetivamente susceptíveis à oxidação, o biodiesel etílico de jupati mostrou-se menos estável à oxidação do que, por exemplo, o biodiesel etílico de palma, apresentando um período de indução de 6,5 h, enquanto que para o biodiesel etílico de palma este valor foi de 7,6 h. Porém, o valor mínimo estipulado pela ANP é de 6,0 h, logo o biodiesel etílico de jupati satisfaz essa exigência. A estabilidade à oxidação é fundamental para a qualidade do biodiesel, principalmente em decorrência de longos períodos de armazenamento. A Figura 16 mostra a curva da determinação da estabilidade oxidativa do biodiesel etílico de jupati.

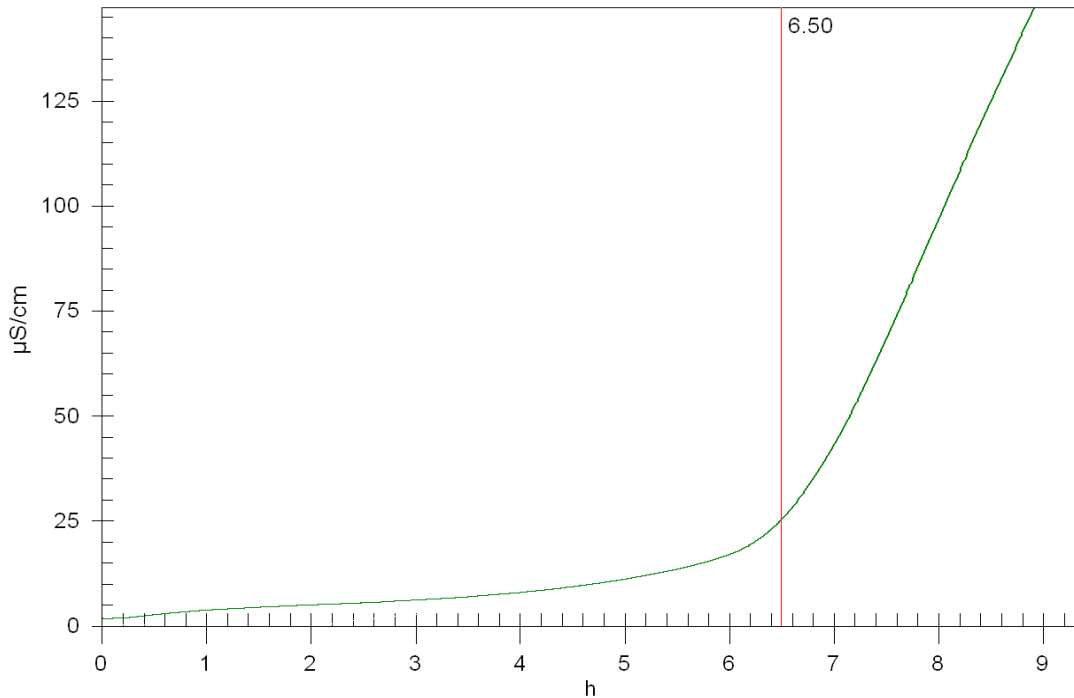


Figura 16. Curva de estabilidade oxidativa do biodiesel etílico de jupati.

A transesterificação não altera a composição de ácidos graxos do material de origem (Knothe *et al.*, 2006b), assim, o biodiesel obtido a partir de matérias-primas que contém em sua composição uma alta concentração de ácidos graxos saturados de cadeia longa, tende a apresentar temperaturas de ponto de entupimento de filtro a frio elevadas. Por exemplo, as temperaturas de ponto de entupimento para o biodiesel metílico e etílico de palma, que são aproximadamente de 16 °C e 30 °C, respectivamente. Estes valores revelam que além do óleo vegetal, o ponto de entupimento do biodiesel também sofre influência do tipo de álcool utilizado na reação. O biodiesel etílico de jupati apresenta uma temperatura de ponto de entupimento de 11 °C, aproximadamente 20 °C menor que a temperatura de ponto de entupimento para o biodiesel etílico de palma. Isso deve ser consequência da composição em ácidos graxos do óleo de jupati que apresenta uma concentração de ácidos graxos saturados significativamente menor do que o óleo de palma.

Analisando os resultados dos parâmetros físico-químicos determinados para o biodiesel etílico de jupati, encontram-se ótimos valores, reforçando a possibilidade de se produzir um combustível de alta qualidade para a nossa região sem a necessidade de contribuir para a destruição da floresta, pois a extração do óleo vegetal está incluída em um sistema de manejo florestal.

5.2.2 Comparação entre o biodiesel etílico e metílico de jupati

Sintetizou-se o biodiesel metílico de jupati, utilizando a mesma rota sintética da produção do biodiesel etílico, para verificar a interferência nas propriedades físico-químicas dos ésteres quanto ao tipo de álcool empregado na reação. Em geral, os resultados das propriedades, que estão apresentados na Tabela 6, não sofreram grandes mudanças, com a exceção das características de viscosidade cinemática a 40 °C, teor de água e ponto de entupimento. Geralmente o metanol é considerado um agente transesterificante melhor que o etanol, porém, comparando todos os valores determinados isso não fica bem evidenciado.

Tabela 6. Propriedades físico-químicas dos biodieseis etílico e metílico de jupati e limites ANP

Propriedades	RANP N° 07/2008	Biodiesel Etílico de Jupati	Biodiesel Metílico de Jupati
Aspecto 25 °C.	LII	LII	LII
Massa Específica a 20 °C, (kg/m ³).	850-900	869,7	869,4
Viscosidade Cinemática a 40 °C, (mm ² /s).	3,0-6,0	4,0	3,4
Teor de Água, máx., (mg/kg).	500,0	447,3	225,0
Ponto de Fulgor, mín., (°C).	100,0	185,0	180,0
Teor de Éster, mín., (% massa).	96,5	99,6	99,7
Resíduo de Carbono, (% massa).	0,050	0,010	0,008
Cinzas Sulfatadas, máx., (% massa).	0,020	0,004	0,004
Corrosividade ao Cobre, máx.	1	1	1
Ponto de Entupimento de Filtro a Frio, (°C).	19,0	11,0	4,0
Índice de Acidez, máx., (mg KOH/g).	0,50	0,42	0,35
Glicerina Livre, máx., (% massa).	0,02	0,007	0,005
Glicerina Total, máx., (% massa).	0,25	0,120	0,106
Monoglicerídeos, (% massa).	—	0,397	0,321
Diglicerídeos, (% massa).	—	0,060	0,110
Triglicerídeos, (% massa).	—	0,009	0,015
Teor de Álcool, máx., (% massa).	0,20	0,001	0,001
Estabilidade Oxidativa, mín., (h).	6,0	6,5	5,2

Segundo Joshi *et al.*, (2010), que realizou recentemente um trabalho sobre as misturas de álcool etílico e metílico como agentes transesterificante na reação com óleo de soja, a viscosidade decresce vagarosamente de acordo com a diminuição percentual de etanol na mistura dos alcoóis, o que condiz com os resultados determinados para o biodiesel sintetizado com metanol e com etanol neste trabalho, pois, a viscosidade cinemática para o biodiesel metílico é menor que a determinada para o biodiesel sintetizado com etanol.

A partir da análise dos valores de ponto de entupimento dos biodieseis etílico e metílico de jupati, constata-se que este parâmetro sofre interferência direta do álcool utilizado como agente transesterificante, pois o ponto de entupimento do

biodiesel metílico, comparado ao etílico, sofreu um decréscimo de 7 °C. O ponto de entupimento do biodiesel etílico já era considerado bastante satisfatório, haja visto que, a temperatura de ponto de entupimento está 8 °C abaixo do limite estipulado pela ANP.

A diferença entre os valores dos conteúdos de água entre os biodieseis reflete uma das vantagens de se utilizar o metanol na reação de transesterificação. Sabe-se que os ésteres metílicos possuem menor afinidade com a glicerina, devido à polaridade da molécula de metanol, o que contribui para uma melhor separação das fases ésteres e glicerínica, facilitando a etapa de lavagem dos ésteres. Os valores determinados de água nos produtos sintetizados sugerem que os ésteres metílicos apresentam vantagens em relação aos etílicos, quanto à facilidade de se eliminar a água que é utilizada na etapa de purificação, considerando-se que todos os reagentes são anidros e que o óleo possua uma baixa quantidade de umidade.

Analisando os valores determinados para a estabilidade oxidativa dos biodieseis etílico e metílico de jupati, observa-se uma diferença entre os períodos de indução dos mesmos. Sugere-se que este fato aconteça devido à diferença entre os agentes transesterificante empregados na síntese, ou seja, o álcool etílico e o álcool metílico, pois a rota sintética de obtenção dos biodieseis foi à mesma. Este comportamento é observado por Joshi *et al.*, (2010) em seu trabalho com biodiesel de soja, onde o biodiesel etílico apresentou uma estabilidade oxidativa de 6,5 h enquanto que o biodiesel metílico obteve 5,0 h.

5.2.3 Comparação entre o biodiesel etílico de jupati sintetizado por catalisadores diferentes

A Tabela 7 apresenta os valores das propriedades físico-químicas dos biodieseis etílicos catalisados com ácido metano sulfônico e ácido sulfúrico. O biodiesel de jupati catalisado pro ácido sulfúrico obteve uma conversão de 88 %, valor acima das conversões encontradas na literatura.

Diante dos valores determinados observa-se que de maneira geral, todas as propriedades do biodiesel de jupati, quando utilizado o ácido sulfúrico como catalisador, são piores do que quando se utiliza o ácido metano sulfônico, destacando-se principalmente a gama de propriedades que refere-se a corrosão, como o índice de acidez, o micro resíduo de carbono, a cinzas sulfatadas, a massa específica, a glicerina total e livre e os monos-, di- e triglicerídeos.

Tabela 7. Propriedades físico-químicas dos biodieseis etílicos sintetizados por diferentes catalisadores e limites ANP

Características	RANP N° 07/2008	Biodiesel Etílico Rota AMS	Biodiesel Etílico Rota H₂SO₄
Aspecto 25 °C.	LII	LII	LII
Massa Específica a 20 °C, (kg/m ³).	850-900	869,7	871,2
Viscosidade Cinemática a 40 °C, (mm ² /s).	3,0-6,0	4,0	4,2
Teor de Água, máx., (mg/kg).	500,0	447,3	438,8
Ponto de Fulgor, mín., (°C).	100,0	185,0	186,0
Teor de Éster, mín., (% massa).	96,5	99,6	98,4
Resíduo de Carbono, (% massa).	0,050	0,010	0,052
Cinzas Sulfatadas, máx., (% massa).	0,020	0,004	0,016
Corrosividade ao Cobre, máx.	1	1	1
Ponto de Entupimento de Filtro a Frio, (°C).	19,0	11,0	12,0
Índice de Acidez, máx., (mg KOH/g).	0,50	0,42	0,58
Glicerina Livre, máx., (% massa).	0,02	0,007	0,015
Glicerina Total, máx., (% massa).	0,25	0,120	0,203
Monoglicerídeos, (% massa).	—	0,397	0,502
Diglicerídeos, (% massa).	—	0,060	0,356
Triglicerídeos, (% massa).	—	0,009	0,049
Teor de Álcool, máx., (% massa).	0,20	0,001	0,002
Estabilidade Oxidativa, mín., (h).	6,0	6,5	6,1

AMS – Ácido Metano Sulfônico

Esta diferença está atribuído ao caráter oxidante do ácido sulfúrico, que ataca fortemente as moléculas de triglicerídeos e às de outras substâncias presentes no óleo como corantes naturais e antioxidantes, acarretando suas carbonizações. Essa carbonização é visualmente verificada pela brusca mudança de coloração do meio reacional nos primeiros minutos da reação. Ao término da reação notou-se que as fases ésteres e glicérica encontravam-se bastante escurecidas, o que prejudicou a visualização dos limites entre as mesmas.

Nota-se que propriedades como índice de acidez e micro resíduo de carbono tiveram seus resultados determinados acima dos valores estipulados pela ANP, enquanto que todos os parâmetros determinados para o biodiesel sintetizado com ácido metano sulfônico obtiveram valores dentro dos especificados pela RANP N° 7, sugerindo que sua utilização na reação causa menor inconveniência aos resultados esperados.

CONCLUSÃO

- Verifica-se que pode ser viável produzir biodiesel de boa qualidade a partir de um óleo de baixa qualidade, oriundo de uma oleaginosa de ocorrência natural.
- O rendimento de 92 % e a conversão de 99,6 % estão muito acima dos valores relatados na literatura para quando se emprega catalisador ácido e etanol na mesma rota sintética.
- O álcool etílico se comportou satisfatoriamente como agente transesterificante e isto ficou evidenciado na comparação realizada com o álcool metílico.
- O ácido metano sulfônico agride menos a matéria-prima que o ácido sulfúrico, resultando em uma menor interferência nas propriedades do biodiesel e funcionando melhor como catalisador na rota sintética proposta.
- Os parâmetros físico-químicos do óleo de jupati foram fundamentais para a determinação da rota sintética do biodiesel, relevando a importância da caracterização do óleo.
- A elevada eficiência dos processos de separação e purificação ficam evidenciadas pela elevada qualidade do biodiesel obtido.
- O biodiesel de jupati foi caracterizado nos parâmetros de combustível tendo seus resultados todos dentro das especificações exigidas pela ANP.

REFERÊNCIAS

Agência Nacional de Vigilância Sanitária – ANVISA. 2005. RDC N° 270.

Alvarado, J. D., 2001. Propriedades Físicas de Frutas. IV Difusividad y Conduktividad Térmica Efectiva de Pulpas. Latin American Applied Research. 24, 41-47.

Al-Widyan, M. I., Tashtoush, G., Abu-Qudais, M., 2002. Utilization of Ethyl Ester of Waste Vegetable Oils as Fuel in Diesel Engines. Fuel Processing Technology. 76, 91-103.

Ardone, M., Mazzoncini, M., Menini, S., Rocco, V., Senatore, A., Seggiani, M., Vitolo, S., 2003. Brassica Carinata as an Alternative Oil Crop for the Production of Biodiesel in Italy: Agronomic Evaluation, Fuel Production by Transesterification and Characterization. Biomass and Energy. 25, 623-636.

Bender, M., 1999. Economic Feasibility Review for Community-scale Farmer Cooperatives for Biodiesel. Bioresource Technology. 70, 81-87.

Bondioli, P., 2004. The Preparation of Fatty Acid Ethers by Means of Catalytic Reactions. Topics in Catalysis. 27, 77-82.

Canakci M., Van Gerpen, J., 1999. Biodiesel production via acid catalysis. Trans. ASAE. 42, 1203-1210.

Cecchi, H. M., 2003. Fundamentos teóricos e práticos em análise de alimentos. Editora da UNICAMP. Campinas, SP, editora da UNICAMP. 2, 207.

Corsini, M. S., Jorge, N., 2006. Estabilidade Oxidativa de Óleos Vegetais Utilizados em Frituras de Mandioca Palito Congelada. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*. 26, 27-32.

Costa Neto, P. R., Rossi, L., Zagonel, G. F., Ramos, L. P., 2000. Produção de biocombustível alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleo de soja usado em frituras. *Química Nova*. 23, 531-537.

Diesel Fuel News. Soy Farmers U.S. House Bills to Reserve Huge Tax Brake Only for Soy Biodiesel, Block Waste-fat Biodiesel. Julho de 2002.

EBB (European Biodiesel Board). Statistics: The UE Biodiesel Industry. Disponível em: [HTTP://www.ebb-eu.org/](http://www.ebb-eu.org/). Acessado em 11 de Maio de 2008.

Encinar, J. M., González, J. F., Rodríguez-Reinares, A., 2007. Ethanolysis Used Frying Oil. Biodiesel Preparation and Characterization. *Fuel Processing Technology*. 88, 513-522.

Freedman, B., Butterfield, R., Pryde, E.H., 1986. Transesterification kinetics of soybean oil. *The Journal of American Oil Chemical Society*. 63, 1375-1380.

- Freedman, B., Pryde, E.H., Mounts, T.L., 1984. Variables affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetable oils. *The Journal of American Oil Chemical Society*. 61. 1638-1643.
- Fukuda, H., Kondo, A., Noda, H., 2001. Biodiesel Fuel Production by Transesterification of Oils. *Journal of Bioscience and Bioengineering*. 92, 405-416.
- Garcia-Mesa, J. A., Luque de Castro, M. D., Valcarcel, M., 1993. Factors affecting the gravimetric determination of the oxidative stability of oils. *Journal of the American Oil Chemists Society*. 70, 245-247.
- Gunstone, F. D., Knothe, G. H., 2007. NMR Spectroscopy of Fatty Acids and Their Derivatives. <http://www.lipidlibrary.co.uk/ms/masspec.html>. Acessado em 15 de Março de 2010.
- Gutiérrez Rosales, F., 1989. Determinación de la estabilidad oxidativa de aceite de oliva vírgenes: comparación entre el método del oxígeno activo (A.O.M.) y el método Rancimat. *Grasas Y Aceites*. 40,1-5.
- Hill, S. E., 1994. A comparison of modern instruments for the analysis of the oxidation stability of fats, oils and foods. *Inform*. 5, 104-109.
- Holanda, A., 2006. Biodiesel e inclusão social. Câmara dos deputados, coordenação de publicações (Editor). Serie cadernos de altos estudos, Nº 1; Brasília, Brasil. 1, 13-55.

Jorge, N., Soares, B. B. P., Lunardi, V. M., Malacrida, C. R., 2005. Alteração Físico-química dos Óleos de Girassol, Milho e Soja em Frituras. *Química Nova*. 28, 947-951.

Joshi, H., Moser, B. R., Toler, J., Walker, T., 2010. Preparation and fuel properties of mixtures of soybean oil methyl and ethyl esters. *Biomass and Energy*. 34, 14-20.

Knothe, G., Gerpen, J. V., Krahl, J., Ramos, L. P., 2006b. *Manual de Biodiesel*. first ed. Edgard Blucher, São Paulo.

Knothe, G., 2006a. Analyzing Biodiesel: Standards and Other Methods. *Journal of the American Oil Chemists Society*. 83, 823-833.

Knothe, G., Gerpen, J. V., Krahl, J., Ramos, L. P., 2006b. *Manual de Biodiesel*. first ed. Edgard Blucher, São Paulo.

Kusdiana, D., Saka, S., 2001. Kinetics of transesterification in rapeseed oil to biodiesel fuel as treated in supercritical metanol. *Fuel*. 80, 693-698.

Lima, J. R. O., Silva, R. B., Moura, E. M., Moura, C. V. R., 2007a. Biodiesel of Tucum Oil, Synthesized by Methanolic and Ethanolic Routes. *Fuel*, doi:10.1016/j.fuel.2007.09.007.

Lima, J. R. O., Silva, R. B., Silva, C. C. M., Santos, L. S. S., Santos Júnior, J. R., Moura, E. M., Moura, C. V. R., 2007b. Biodiesel de Babaçu (*Orbignya* sp.) Obtido por Via Eólica. Química Nova. 30, 600-603.

Lima, R. C. P., 2004. O biodiesel e a inclusão social. Câmara dos Deputados – Consultoria Legislativa.

Lin, C., Li, R., 2009. Fuel Properties of Biodiesel Produced from the Crude Fish Oil from the Soapstock of Marine Fish. Fuel Processing Technology. 90, 130-136.

Lopes, O. C., 1983. Dissertação de Mestrado, Departamento de Química Orgânica, Universidade Estadual de Campinas, Brasil.

Ma, F., Hanna, M. A., 1999. Biodiesel Production: a Review. Bioresource Technology. 70, 1-15.

Mannina, L., Luchinat, C., Emanuele, M. C., Segre, A., 1999. Acyl positional distribution of glycerol tri-esters in vegetable oil: a ^{13}C NMR study. In: Chemistry and physics of Lipids. 103, 47-55.

Meher, L. C., Sagar, D., Vidya et Naik, S. N., 2006. Technical Aspects of Biodiesel Production by Transesterification – a Review. Renew Sustain Energy Rev. 10, 248-268.

Meneghetti, S. M. P., Meneghetti, M. R., Wolf, C. R., Silva, E. C., Lima, G. E. S., Silva, L. L., Serra, T. M., Cauduro, F., Oliveira, L. G., 2006. Biodiesel from Castor Oil: Comparison of Ethanolysis versus Methanolysis. *Energy & Fuels*. 20, 2262-2265.

Min, D. B., Boff, J. F., 2001. Lipid Oxidation of Edible Oil. In C. Akoh & D. B. Min (Eds.), *Food Lipids*. New York, pp. 335-363.

Monyem, A., Van Gerpen, J. H., 2001. The Effect of Biodiesel Oxidation on Engine Performance and Emissions. *Biomass and Bioenergy*. 20, 317-325.

Neto, P. R. C., Rossi, L. F. S., Zagonel, G. F., Ramos, L. P., 2000. *Quim. Nova*. 23, 531-537.

Otera, J., 1993. *Chem. Rev.* 93, 1449-1470.

Pesce, C., 2009. *Oleaginosas da Amazônia*, second ed. Revisada e atualizada, Museu Paraense Emílio Goeldi, Núcleo de Estudos Agrários e Desenvolvimento Rural, Pará.

Rashid, U., Anwar, F., Moser, B. R., Ashraf, S., 2008. Production of Sunflower Oil Methyl Esters by Optimized Alkali-catalyzed Methanolysis. *Biomass and Bioenergy*. 32, 1202-1205.

Ribeiro, E. P., Seravalli, E. A. G., 2004. *Química de Alimentos*. 194.

Schuchardt, U., Sercheli, R., Vargas, R. M., 1998. Transesterification of Vegetable Oils: a Review. J. Braz. Chem. Soc. 1, 199-210.

Smouse, T. H., 1995. Factors affecting oil quality and stability. In: Warner, K., Eskin, N. A. M. Methods to assess quality and stability of oils and fat-containing foods. Champaign, IL: AOCS.17.

Srivastava, A., Prasad, R., 2000. Triglycerides-based Diesel Fuels. Renewable and Sustainable Energy Reviews. 4, 111-133.

Suarez, P. A. Z., Meneghetti, S. M. P., Meneghetti, M. R., Wolf, C. R., 2007. Transformação de triglicerídeos em combustíveis, materiais poliméricos e insumos químicos: Algumas aplicações da catálise na oleoquímica. Quim. Nova. 30, 667-676.

Tavares, M. L. A., Conceição, M. M., Santos, I. M., Souza, A. G., 2006. Cinética do Biodiesel de Girassol e das Misturas B5, B10, B15, B20, B25 e B50. Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel. Congresso de Biodiesel.196-200.

UFOP (Union zur Förderung von Oel- und Proteinpflanzen) Biodiesel capacity in Germany 2006. Disponível em: < <http://www.ufop.de> > acesso em 13 de Maio de 2008.

Vargas, R. M., 1996. Tese de Doutorado, Departamento de Química Orgânica, Universidade Estadual de Campinas, Brasil.

Vermeersch, G., 2002. Eur. J. Lipid Sci. Technol. 104, 360-375.

Vieira, F. F., 1994. Análise de óleos vegetais. UEPB. Campina Grande. 45.

www.agaclar.net/i/raphia_taedigera.jpg. Acessado em 22 de Fevereiro de 2010.

www.biodieselbr.com/plantas/oleaginosas.html. Elaboração D. L. Gazzoni. Acessado em 12 de Março de 2010.

Zhang, Y., Dubé, M. A., Mclean, D. D., Kates, M., 2003. Biodiesel Production from Waste Cooking Oil: 1. Process Design and Technology Assessment. Bioresource Technology. 89, 1-16.

ANEXO

ANEXO A.1 – Usina de extração do óleo (Cooperativa Multi-Produtos de Santo Antônio).



Fonte: Prof.Dr. Gonçalo Rendeiro.

ANEXO A.2 – Árvore do Jupati



Fonte: Samantha Siqueira.

ANEXO A.3 – Fruto do Jupati (*Raphia taedigera* Mart.)

Fonte: Samantha Siqueira.

ANEXO A.4 – Resolução Nº 7 19.3.2008 - DOU 20.3.2008. Agência nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis.

As características constantes da Tabela de Especificação deverão ser determinadas de acordo com a publicação mais recente dos seguintes métodos de ensaio:

Métodos ABNT

MÉTODO	TÍTULO
NBR 6294	Óleos lubrificantes e aditivos – Determinação de cinza sulfatada
NBR 7148	Petróleo e produtos de petróleo – Determinação da massa específica, densidade relativa e °API – Método do densímetro
NBR 10441	Produtos de petróleo – Líquidos transparentes e opacos – Determinação da viscosidade cinemática e cálculo da viscosidade dinâmica
NBR 14065	Destilados de petróleo e óleos viscosos – Determinação da massa específica e da densidade relativa pelo densímetro digital.
NBR 14359	Produtos de petróleo – Determinação da corrosividade – método da lâmina de cobre
NBR 14448	Produtos de petróleo – Determinação do índice de acidez pelo método de titulação potenciométrica
NBR 14598	Produtos de petróleo – Determinação do Ponto de Fulgor pelo aparelho de vaso fechado Pensky-Martens
NBR 14747	Óleo Diesel – Determinação do ponto de entupimento de filtro a frio
NBR 15341	Biodiesel – Determinação de glicerina livre em biodiesel de mamona por cromatografia em fase gasosa
NBR 15342	Biodiesel – Determinação de monoglicérides, diglicérides e ésteres totais em biodiesel de mamona por cromatografia em fase gasosa
NBR 15343	Biodiesel – Determinação da concentração de metanol e/ou etanol por cromatografia gasosa
NBR 15344	Biodiesel – Determinação de glicerina total e do teor de triglicérides em biodiesel de mamona
NBR 15553	Produtos derivados de óleos e gorduras – Ésteres metílicos/etilícos de ácidos graxos – Determinação dos teores de cálcio, magnésio, sódio, fósforo e potássio por espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICPOES)
NBR 15554	Produtos derivados de óleos e gorduras – Ésteres metílicos/etilícos de ácidos graxos – Determinação do teor de sódio por espectrometria de absorção atômica
NBR 15555	Produtos derivados de óleos e gorduras – Ésteres metílicos/etilícos de ácidos graxos – Determinação do teor de potássio por espectrometria de absorção atômica
NBR 15556	Produtos derivados de óleos e gorduras – Ésteres metílicos/etilícos de ácidos graxos – Determinação de sódio, potássio, magnésio e cálcio por espectrometria de absorção atômica

Métodos ASTM

MÉTODO	TÍTULO
ASTM D93	Flash Point by Pensky-Martens Closed Cup Tester
ASTM D130	Detection of Copper Corrosion from Petroleum Products by the Copper Strip Tarnish Test
ASTM D445	Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids (and the Calculation of Dynamic Viscosity)
ASTM D613	Cetane Number of Diesel Fuel Oil
ASTM D664	Acid Number of Petroleum Products by Potentiometric Titration
ASTM D874	Sulfated Ash from Lubricating Oils and Additives
ASTM D1298	Density, Relative Density (Specific Gravity) or API Gravity of Crude Petroleum and Liquid Petroleum Products by Hydrometer
ASTM D4052	Density and Relative Density of Liquids by Digital Density Meter
ASTM D4530	Determination of Carbon Residue (Micro Method)
ASTM D4951	Determination of Additive Elements in Lubricating Oils by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry
ASTM D5453	Total Sulfur in Light Hydrocarbons, Motor Fuels and Oils by Ultraviolet Fluorescence
ASTM D6304	Test Method for Determination of Water in Petroleum Products, Lubricating Oils, and Additives by Coulometric Karl Fisher Titration
ASTM D6371	Cold Filter Plugging Point of Diesel and Heating Fuels
ASTM D6584	Determination of Free and Total Glycerine in Biodiesel Methyl Esters by Gas Chromatography
ASTM D6890	Determination of Ignition Delay and Derived Cetane Number (DCN) of Diesel Fuel Oils by Combustion in a Constant Volume Chamber

Métodos EN/ISO

MÉTODO	TÍTULO
EN 116	Determination of Cold Filter Plugging Point
EN ISO 2160	Petroleum Products – Corrosiveness to copper – Copper strip test
EN ISO 3104	Petroleum Products – Transparent and opaque liquids – Determination of kinematic viscosity and calculation of dynamic viscosity
EN ISO 3675	Crude petroleum and liquid petroleum products – Laboratory determination of density – Hydrometer method
EN ISO 3679	Determination of flash point – Rapid equilibrium closed cup method
EN ISO 3987	Petroleum Products – Lubricating oils and additives – Determination of sulfated ash
EN ISO 5165	Diesel fuels – Determination of the ignition quality of diesel fuels – Cetane engine
EN 10370	Petroleum Products – Determination of carbon residue – Micro Method
EN ISO 12185	Crude petroleum and liquid petroleum products. Oscillating U-tube
EN ISO 12662	Liquid Petroleum Products – Determination of contamination in middle distillates
EN ISO 12937	Petroleum Products – Determination of water – Coulometric Karl Fischer Titration
EN 14103	Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of ester and linolenic acid methyl ester contents
EN 14104	Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of acid value
EN 14105	Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of free and total glycerol and mono-, di- and triglyceride content – (Reference Method)
EN 14106	Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of free glycerol content
EN 14107	Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of phosphorous content by inductively coupled plasma (ICP) emission spectrometry
EN 14108	Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of sodium content by atomic absorption spectrometry
EN 14109	Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of potassium content by atomic absorption spectrometry
EN 14110	Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of methanol content
EN 14111	Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of iodine value
EN 14112	Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of oxidation stability (accelerated oxidation test)
EN 14538	Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of Ca, K, Mg and Na content by optical emission spectral analysis with inductively coupled plasma (ICP-OES)
EN ISO 20846	Petroleum Products – Determination of low sulfur content – Ultraviolet fluorescence method
EN ISO 20884	Petroleum Products – Determination of sulfur content of automotive fuels – Wavelength-dispersive X-ray fluorescence spectrometry

Especificação do Biodiesel

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	LIMITE	MÉTODO		
			ABNT NBR	ASTM D	EN/ISO
Aspecto	-	LII (1)	-	-	-
Massa específica a 20° C	kg/m ³	850-900	7148 14065	1298 4052	EN ISO 3675 - EN ISO 12185
Viscosidade Cinemática a 40°C	mm ² /s	3,0-6,0	10441	445	EN ISO 3104
Teor de Água, máx. (2)	mg/kg	500	-	6304	EN ISO 12937
Contaminação Total, máx.	mg/kg	24	-	-	EN ISO 12662
Ponto de fulgor, mín. (3)	°C	100,0	14598	93 -	EN ISO 3679
Teor de éster, mín	% massa	96,5	15342 (4) (5)	-	EN 14103
Resíduo de carbono (6)	% massa	0,050	-	4530	-
Cinzas sulfatadas, máx.	% massa	0,020	6294	874	EN ISO 3987
Enxofre total, máx.	mg/kg	50	- -	5453	- EN ISO 20846 EN ISO 20884
Sódio + Potássio, máx.	mg/kg	5	15554 15555 15553 15556	-	EN 14108 EN 14109 EN 14538
Cálcio + Magnésio, máx.	mg/kg	5	15553 15556	-	EN 14538
Fósforo, máx.	mg/kg	10	15553	4951	EN 14107
Corrosividade ao cobre, 3h a 50 °C, máx.	-	1	14359	130	EN ISO 2160
Teor de éster, mín	% massa	96,5	15342 (4) (5)	-	EN 14103
Resíduo de carbono (6)	% massa	0,050	-	4530	-
Cinzas sulfatadas, máx.	% massa	0,020	6294	874	EN ISO 3987
Enxofre total, máx.	mg/kg	50	- -	5453	- EN ISO 20846 EN ISO 20884
Sódio + Potássio, máx.	mg/kg	5	15554 15555 15553 15556	-	EN 14108 EN 14109 EN 14538
Cálcio + Magnésio, máx.	mg/kg	5	15553 15556	-	EN 14538
Fósforo, máx.	mg/kg	10	15553	4951	EN 14107
Corrosividade ao cobre, 3h a 50 °C, máx.	-	1	14359	130	EN ISO 2160
Número de Cetano (7)	-	Anotar	-	613 6890 (8)	EN ISO 5165

Ponto de entupimento de filtro a frio, máx.	°C	19 (9)	14747	6371	EN 116
Índice de acidez, máx.	mg KOH/g	0,50	14448 -	664 -	- EN 14104 (10)
Glicerol livre, máx.	% massa	0,02	15341 (5) - -	6584 (10) - -	- EN 14105 (10) EN 14106 (10)
Glicerol total, máx.	% massa	0,25	15344 (5) -	6584 (10) -	- EN 14105 (10)
Mono, di, triacilglicerol (7)	% massa	Anotar	15342 (5) 15344 (5)	6584 (10)	- - EN 14105 (10)
Metanol ou Etanol, máx.	% massa	0,20	15343	-	EN 14110
Índice de lodo (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:
- teor de ésteres, mono-, diacilgliceróis: método ABNT NBR 15342;
 - glicerol livre: método ABNT NBR 15341;
 - glicerol total, triacilgliceróis: método ABNT NBR 15344;
 - 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.

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](#)