



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO TOCANTINS
CAMPUS UNIVERSITÁRIO DE PALMAS
MESTRADO EM AGROENERGIA**

DISSERTAÇÃO

MARCO ANTÔNIO BALEEIRO ALVES

**OTIMIZAÇÃO DA OBTENÇÃO DE BIODIESEL
ETÍLICO DE PINHÃO-MANSO (*Jatropha curcas L.*).**

**PALMAS – TO
2010**

Livros Grátis

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

Milhares de livros grátis para download.

MARCO ANTÔNIO BALEEIRO ALVES

OTIMIZAÇÃO DA OBTENÇÃO DE BIODIESEL
ETÍLICO DE PINHÃO-MANSO (*Jatropha curcas L.*).

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Agroenergia da Universidade Federal do Tocantins, para obtenção do título de Mestre em Agroenergia, área de Tecnologias de Transformação: processos de obtenção de biocombustíveis e avaliação de aproveitamento de seus resíduos. Orientador: Prof. Dr. Juan Carlos Valdés Serra.

PALMAS – TO

2010

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Biblioteca da Universidade Federal do Tocantins
Campus Universitário de Palmas

A474o Alves, Marco Antônio Baleeiro Alves
Otimização da Obtenção de Biodiesel Etílico de Pinhão-Manso (*Jatropha curcas (L.)*) / Marco Antônio Baleeiro Alves. - Palmas, 2010.
97 f.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Tocantins, Programa de Pós-Graduação em Agroenergia, 2009.

Orientador: Prof. Dr. Juan Carlos Valdés Serra.

1. Agroenergia. 2. Fontes renováveis. 3. Biodiesel. 4. Pinhão Manso. I. Título.

CDD 574.19121

Bibliotecário: Paulo Roberto Moreira de Almeida
CRB-2 / 1118

TODOS OS DIREITOS RESERVADOS –A reprodução total ou parcial, de qualquer forma ou por qualquer meio deste documento é autorizado desde que citada a fonte. A violação dos direitos do autor (Lei nº 9.610/98) é crime estabelecido pelo artigo 184 do Código Penal.

Candidato(a): Marco Antônio Baleeiro Alves

“OTIMIZAÇÃO DA OBTENÇÃO DE BIODIESEL ETÍLICO
DE PINHÃO-MANSO (*Jatropha curcas L.*)”

A Comissão Julgadora dos trabalhos de Defesa da Dissertação de Mestrado, em sessão pública realizada a 24/05/2010 considerou o candidato (a):

(X) Aprovado (a) () Reprovado (a)

Comissão Examinadora

Prof. Dr. Juan Carlos Valdés Serra – Presidente/Orientador
Universidade Federal do Tocantins

Prof. Dr. Emerson Adriano Guarda
Universidade Federal do Tocantins

Prof. Dr. Donizete Xavier da Silva
Universidade Federal do Tocantins

“Os químicos são uma estranha classe de mortais, impelidos por um impulso quase insano a procurar seus prazeres em meio a fumaça e vapor, fuligem e chamas, venenos e pobreza, e no entanto, entre todos estes males, tenho a impressão de viver tão agradavelmente que preferiria morrer a trocar o lugar com o rei da Pérsia.”

Johann Joachim Becher, PHYSICA SUBTERRANEA (1667) apud STRATHER, P. O
Sonho de Mendeleiev: a verdadeira história da química.

Dedico este trabalho acima de tudo a Deus por me dar a oportunidade de realizá-lo e aos meus pais por me darem o acesso à educação.

AGRADECIMENTOS

- Ao Dr. Juan Carlos Valdés Serra pela oportunidade, pela confiança dedicada, o tempo e o espaço do laboratório cedidos, por ter aceitado a orientação deste trabalho e pela grande amizade.
- À minha companheira querida Antoninha por ter me dado forças e por ter agüentado a barra nessa difícil batalha.
- Ao Eng. Rogério Olavo e à BIOTINS Energia, por ceder o óleo de Pinhão-Manso e as sementes para nosso estudo e assim poder plantá-los na UFT.
- Agradecimentos a toda equipe do LASPER, Dr. Márcio da Silveira, Eduardo, Giani e Valdira, pelas vidrarias, pelos equipamentos e reagentes emprestados, pelo NIR e pelo espaço cedido para os experimentos.
- Grande agradecimento ao Laboratório de Química - LABQUIM, coordenado pela professora Elisandra Scapin, por ceder o espaço, as vidrarias e alguns reagentes para a execução da parte experimental do mesmo, sem esse apoio não seria possível esta dissertação.
- Ao meu irmão Moisés pelo incentivo e apoio prestados.
- Ao meu irmão Dr. Antônio César Baleeiro Alves, professor da UFG, pelas contribuições nas idéias deste trabalho.
- Ao Mestrado em Agroenergia, todos os professores e ao Coordenador Dr. Tarso.
- Agradecimentos à toda UFT, por me fornecer todos os meios para a realização deste trabalho.
- Ao Ministério de Ciência e Tecnologia por financiar toda a pesquisa em Agroenergia da UFT.

RESUMO

O processo de obtenção de biodiesel consiste de uma reação química na qual óleos vegetais (ou gorduras animais) reagem com um álcool, em meio ácido ou básico, para produzir ésteres monoalquílicos (biodiesel) e glicerina. Frequentemente denominada de transesterificação, esta reação é reversível e, conseqüentemente, resulta em altos rendimentos quando é promovido o deslocamento do equilíbrio para a formação dos produtos, através da otimização dos parâmetros envolvidos no processo (temperatura, concentração do catalisador, razão molar óleo/álcool). Neste trabalho, a etanolise do óleo de pinhão-manso foi otimizada fixando-se a razão molar óleo/álcool em 1:12, um tempo de reação de 90 minutos e variando-se a concentração do catalisador hidróxido de sódio (NaOH) em 0,5; 1,0; 1,5; e 2,0% e temperaturas de 30, 50 e 70°C. Usando hidróxido de bário ($Ba(OH)_2$) nas concentrações 0,5; 1,0; 1,5; e 2,0% e nas mesmas proporções óleo/etanol o sistema foi testado a 70°C com e sem dimetilformamida (DMF), uma vez que se trata de um bom solvente aprótico. Os resultados demonstraram que as concentrações mais elevadas dessas bases geram perdas significativas de rendimento, provavelmente devido à formação de reações de saponificação em maiores proporções. Temperaturas menores também foram pouco produtivas, uma vez que não forneceram energias de ativação suficientes. Para o monitoramento dessas reações foi utilizada a análise de glicerina combinada para avaliação da taxa de conversão em biodiesel no processo de transesterificação. O estudo estatístico mostrou bons resultados quanto à reprodutibilidade dos dados obtidos em função das variáveis estudadas. As variáveis otimizadas foram: temperatura de 50°C, 1% de KOH, tempo de reação de 60 minutos, proporção molar de óleo/etanol de 1:12, sob agitação constante obteve-se uma taxa de conversão de 77,9%. Ao usar hidróxido de bário como catalisador, com um tempo de reação de 90 minutos, também obteve-se resultados muito interessantes, uma vez que trabalho-se com apenas uma etapa reacional, assim, não houve consumo de novas quantidades de álcoois e catalisadores. Já para o hidróxido de bário constatou-se que o uso de 40% de DMF, apesar de melhorar a solubilidade do catalisador não traz rendimentos maiores.

Palavras chaves: Pinhão Manso, biodiesel etílico, transesterificação, glicerina combinada.

ABSTRACT

The process of biodiesel obtaining consists of a chemical reaction which vegetable oils (or animal fats) they react with an alcohol, acid or basic middle, to produce esters monoalkylic (biodiesel) and glycerin. Frequently denominated transesterification, this reaction is reversible and, consequently, it results in high yields when the displacement of the balance is promoted for the products formation, through the optimization of the parameters involved in the process (temperature, catalyst concentration, molar ratio oil/ethanol. In this work, the ethanolysis of the *Jatropha curcas* oil was optimized noticing the molar ratio oil/ethanol in 1:12, a time of reaction of 90 minutes and being varied the catalyst concentration sodium hydroxide (NaOH) in 0,5; 1,0; 1,5; and 2,0% and temperatures of 30, 50 and 70°C. Using barium hydroxide ($\text{Ba}(\text{OH})_2$) on concentrations 0,5; 1,0; 1,5; and 2,0% and in the same proportions oil/ethanol the system was tested to 70°C with and without DMF. The results showed that the highest concentrations of those bases generate significant losses of yields, probably due to the formation of soap reactions in larger proportions. Smaller temperatures would be also little productive, once they would not supply enough activation energies. For the monitoring those reactions the analysis of combined glycerin was used for evaluation of conversion rate in biodiesel during transesterificação process. The statistical study showed good results with relationship to the reproduction of the data obtained in function variables studied. The optimized variables were: temperature of 50°C, 1% of KOH, reaction time of 60 minutes, proportion molar of oil/ethanol 1:12, under constant agitation, a rate of conversion of 77,9% was obtained. When using barium hydroxide as catalyst, with a reaction time of 90 minutes, was also obtained very interesting results, once worked her with just a reaction stage. Already for the barium hydroxide it was verified that the use of 40% of DMF, in spite of improving the solubility of the catalyst doesn't bring larger revenues.

Keywords: *Jatropha curcas*, ethyl biodiesel, transesterification, combined glycerin.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Molécula de um triglicerídeo mostrando em vermelho o esqueleto básico da molécula de glicerol.....	23
Figura 2. Estrutura da fosfatidilcolina.....	26
Figura 3. Estrutura do fosfatidil inositol.....	26
Figura 4. Estrutura do fosfatidil etanolamina.....	27
Figura 5. Reação de transesterificação.....	32
Figura 6. Mecanismo da reação de saponificação de triglicerídeos.....	36
Figura 7. Reação de neutralização de ácidos graxos livres.....	36
Figura 8. Mecanismo da reação de transesterificação via catálise ácida.....	41
Figura 9. Espectrômetro de Infravermelho Próximo.....	53
Figura 10. Diferenças entre potencial harmônico e anarmônico.....	54
Figura 11. Reação seletiva de hidroxilas vicinais com ácido periódico (H_5IO_6 ou HIO_4).....	55
Figura 12. Variação da concentração dos componentes presentes durante a reação de transesterificação.....	57
Figura 13. Reator usado para as reações de transesterificação.....	57
Figura 14 Espectro de Infravermelho Próximo de diesel B2, adquirido em posto de gasolina da capital.....	64
Figura 15 Espectro de Infravermelho Próximo de biodiesel etílico de pinhão manso.....	65
Figura 16. Formas canônicas de ressonância da DMF.....	86

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Biodiesel de pinhão manso em comparação com óleo diesel	21
Tabela 2. Comparação do óleo de pinhão-manso com outros óleos em termos de porcentagem de óleo, proteína bruta e extrato etéreo.....	25
Tabela 3. Índice de iodo, índice de saponificação e composição em ácidos graxos de alguns óleos vegetais.....	28
Tabela 4. Catalisadores de metais alcalinos e alcalino-terrosos usados no estudo da reação de transesterificação.....	40
Tabela 5. Comparação entre algumas propriedades de álcoois de diferentes massas molares.....	43
Tabela 6. Faixas espectrais, transições características e suas respectivas regiões no infravermelho.....	53
Tabela 7. Resultados experimentais das análises físico-químicas realizadas para o óleo bruto e para o biodiesel de pinhão manso.....	60
Tabela 8. Resultados experimentais para índice de éster.....	61
Tabela 9. Intensidades de reflexão (%).....	63
Tabela 10. Resultados experimentais de conversão <i>versus</i> temperatura.....	68
Tabela 11. Resultados da regressão linear em diferentes temperaturas.....	74
Tabela 12. Análise de variância (ANOVA).....	74
Tabela 13. Resultados de máximo em consequência da ANOVA.....	75
Tabela 14. Resultados para a conversão <i>versus</i> tempo usando temperatura de 70°C.....	77
Tabela 15. Resultados para a conversão <i>versus</i> tempo usando temperatura de 50°C	77
Tabela 16. Resultados para a conversão <i>versus</i> tempo usando temperatura de 30°C.....	78
Tabela 17. Ajustes para conversão <i>versus</i> tempo em diferentes temperaturas.....	83
Tabela 18. Teor de DMF em função do rendimento usando 1,5% de hidróxido de bário....	84
Tabela 19. Resultados dos testes usando 40% de DMF na temperatura de 70°C.....	86
Tabela 20. Resultados dos testes na ausência de DMF na temperatura de 70°C.....	87
Tabela 21. Análises do catalisador de Ba(OH) ₂ com/sem DMF e KOH.....	89

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1. Comparação entre os resultados experimentais de conversão (%) em biodiesel em diferentes temperaturas.....	69
Gráfico 2. Gaussiana para o experimento a 30°C.....	70
Gráfico 3. Gaussiana para o experimento a 50°C.....	70
Gráfico 4. Gaussiana para o experimento a 70°C.....	71
Gráfico 5. Quadrática para o experimento a 30°C.....	72
Gráfico 6. Quadrática para o experimento a 50°C.....	72
Gráfico 7. Quadrática para o experimento a 70°C.....	73
Gráfico 8. Gráfico em 3D mostrando a representação geral do experimento temperatura <i>versus</i> catalisador em função da conversão.....	76
Gráfico 9. Resultados experimentais com os valores médios de conversão (%) para as temperaturas de 30, 50 e 70°C.....	79
Gráfico 10. Resultados experimentais de conversão (%) <i>versus</i> tempo (min) usando uma temperatura de 70°C.....	79
Gráfico 11. Resultados experimentais de conversão (%) <i>versus</i> tempo (min) usando uma temperatura de 50°C.....	80
Gráfico 12. Resultados experimentais de conversão (%) <i>versus</i> tempo (min) usando uma temperatura de 30°C.....	80
Gráfico 13. Quadrática para o experimento de conversão (%) <i>versus</i> tempo (min) à temperatura de 50°C.....	81
Gráfico 14. Quadrática para o experimento de conversão (%) <i>versus</i> tempo (min) à temperatura de 70°C.....	82
Gráfico 15. Quadrática para o experimento de conversão (%) <i>versus</i> tempo (min) à temperatura de 30°C.....	82
Gráfico 16. Ajuste linear de DMF (%) <i>versus</i> conversão (%).....	85
Gráfico 17. Ajuste quadrático de DMF (%) <i>versus</i> conversão (%).....	86
Gráfico 18. Evolução da conversão (%) da reação de transesterificação com hidróxido de bário na presença de 40% de DMF.....	87
Gráfico 19. Evolução do rendimento da reação de transesterificação com hidróxido de bário na ausência de DMF.....	88

LISTA DE SÍMBOLOS

$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CHO}$ Fórmula molecular da acroleína

$(\text{CH}_3)_2-\text{N}-\text{CHO}$ Fórmula molecular da dimetilformamida

B2 – Diesel com 2% de biodiesel

B5 – Diesel com 5% de biodiesel

B10 – Diesel com 10% de biodiesel

B20 – Diesel com 20% de biodiesel

B50 – Diesel com 50% de biodiesel

B100 – 100% biodiesel

$\text{Ba}(\text{OH})_2$ – Hidróxido de bário

CV% - Coeficiente de variação em porcentagem

NaOH – Hidróxido de sódio

KOH – Hidróxido de potássio

MQ_r – média dos quadrados do resíduo

MQ_R – média dos quadrados do tratamento

M – Concentração molar

F – Fator estatístico

R_1 – Repetição 1

R_2 – Repetição 2

R_3 – Repetição 3

VETEC – Química Fina Ltda

SYNTH – Comércio e Fabricação de Produtos Químicos Ltda

S_n2 – Reação de substituição nucleofílica bimolecular

H_5IO_6 ou HIO_4 – Duas possíveis formas do ácido periódico

HIO_3 – Ácido iódico

LISTA DE ABREVIATURAS

AGL – Ácidos graxos livres

ANP – Agência Nacional do Petróleo

AOCS – *American Oil Chemical Society*

CG – Cromatografia a gás

DG – Diglicerídeos

DMF – N, N - Dimetil formamida

GC – Glicerina combinada

GL – Glicerina livre

GC% – Glicerina combinada em porcentagem

GL% – Glicerina livre em porcentagem

NIR – *Near Infrared* (Infravermelho próximo)

OPEP – Organização dos Países Exportadores de Petróleo

MA – Ministério da Aeronáutica

MAPA – Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento

MTBE – metil terc butil eter

PNA – Plano Nacional de Agroenergia

PROÁLCOOL – Programa Nacional do Álcool

PRODIESEL – Programa Nacional do Diesel

RM – Razão molar

FAME – *Fat Acid Methyl Esters*

FAR – *Far infrared* (Infravermelho distante)

HPLC – *High Performance Liquid Chromatography*

¹H – RMN – Ressonância Magnética de Prótons

MIR – *Mid infrared* (Infravermelho médio)

MG – Monoglicerídeos

ROH – Álcool de cadeia saturada

THF – Tetra hidrofurano

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	17
2. OBJETIVOS.....	20
2.1. Objetivos gerais	20
2.2. Objetivos específicos.....	20
3. REVISÃO DE LITERATURA.....	21
3.1. Pinhão-manso.....	21
3.2. Óleo de pinhão-manso: composição química.....	23
3.3. Processo de obtenção de biodiesel.....	29
3.4. Métodos experimentais no monitoramento da reação de transesterificação.....	33
3.5. Catalisadores para a Reação de Transesterificação de Triglicerídeos.....	35
3.6. Álcoois para a Produção de Biodiesel.....	42
3.7. Efeito da Temperatura Sobre a Velocidade de uma Reação.....	44
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	46
4.1. Caracterização Físico-química do óleo bruto e do biodiesel.....	46
a) Índice de iodo.....	46
b) Índice de acidez.....	47
c) Índice de saponificação.....	48
d) Índice de peróxidos.....	49
e) Teor de umidade ou voláteis.....	50
4.2. Procedimento inicial e geral para determinação do teor de glicerina livre e combinada.....	50
4.3. Fracionamento da amostra.....	51
4.4. Determinação de glicerina livre.....	51
4.5. Determinação de glicerina combinada.....	51
4.6. Caracterização do biodiesel por Espectroscopia na Região do Infravermelho Próximo.....	52
4.7. Estratégias empregadas no monitoramento da reação de transesterificação.....	55
4.8. Tratamento estatístico e aplicação do método dos mínimos quadrados.....	58
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	60
5.1. Caracterização Físico-química do óleo bruto e do biodiesel.....	60

a) Índice de Iodo	61
b) Índice de Acidez	61
c) Índice de Saponificação.....	62
d) Índice de Peróxidos	62
e) Teor de umidade ou voláteis	62
5.2. Caracterização do biodiesel por espectroscopia na região do infravermelho próximo (NIR).....	62
5.3. Estratégias empregadas no monitoramento da reação de transesterificação	65
5.4. Estratégia empregada para a indução da separação de fases e purificação do biodiesel obtido.....	66
5.5. Experimento fatorial: Rendimento em função da temperatura e da percentagem de catalisador – Hidróxido de potássio (KOH).	67
5.6. Experimento fatorial: Rendimento em função do tempo Hidróxido de potássio (KOH)	76
5.7. Experimento fatorial: desempenho do catalisador de hidróxido de bário e do co-solvente N,N dimetil-formamida (DMF).....	83
a) Obtenção de biodiesel usando hidróxido de bário na presença de DMF.....	83
b) Obtenção de biodiesel usando hidróxido de bário na ausência de DMF.....	87
5.8. Resumo dos resultados	88
6. CONCLUSÃO	90
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	92

1. INTRODUÇÃO

As crises do petróleo ocorridas na década de 70 (Guerra do Yom Kippur) e no início dos anos 80 (Revolução Iraniana) demonstraram às nações que não integravam a Organização dos Países Exportadores de Petróleo (OPEP), que a dependência excessiva do petróleo como fonte energética e de insumos poderia gerar prejuízos econômicos irreversíveis para suas economias, devido à instabilidade dos preços do barril. Desde então, em face da expectativa de que crises como as ocorridas nas décadas de 70 e 80 possam se repetir, a maioria dessas nações adotou como diretriz para suas políticas energéticas a necessidade de diversificação da matriz energética (SILVA, 2005).

Na mesma década da primeira grande crise do petróleo, a queda do preço externo do açúcar e o aumento do preço do barril de petróleo favoreceram o retorno do álcool combustível à matriz energética brasileira. No ano de 1975, foi criado no Brasil o Programa Nacional do Álcool (PROALCOOL), que tinha a ambiciosa meta de substituir em larga escala os derivados de petróleo com a introdução do uso exclusivo do etanol como combustível. Neste período foi proposto o uso de excedentes de óleos vegetais para finalidades energéticas. Na década de 80, por iniciativas da Petróleo Brasileiro S.A. (Petrobrás), do Ministério da Aeronáutica (MA) e de instituições de pesquisa, foi criado o PRODIESEL, que se pautou pela produção de combustível a partir de vegetais para substituição do óleo diesel para veículos de transporte terrestre e também aeronáutico. Apesar de tecnicamente viáveis, os altos custos de produção impediram na ocasião o sucesso do PRODIESEL (SILVA, 2005).

No cenário mundial, prevê-se que haverá um aumento no consumo global de energia em torno de 50% até 2020 (BARBEIRO, 2006). Ainda assim, é evidente que haverá um incremento na descoberta de novas reservas, mas se prevê que as reservas crescerão menos em relação ao consumo, ao longo dos próximos anos (PNA, 2006). Aliam-se a estes argumentos, as crescentes discussões em torno dos problemas climáticos causados pela poluição advinda da queima de combustíveis fósseis, as quais se intensificarão em todo o planeta, devido, principalmente ao aumento do consumo (SILVA, 2005).

Neste aspecto, todas as fontes alternativas de energia exibem vantagens, principalmente dado ao seu caráter renovável e de baixo impacto ambiental, como é o caso da energia solar, eólica e do hidrogênio. Entretanto, a energia proveniente da biomassa vem se destacando devido à propriedade de 'seqüestro de carbono', fechando um ciclo equitativo de emissão e absorção de dióxido de carbono. Além disso, de acordo com Schuchardt et

al., (2001), a biomassa se mostra interessante para ser usada como insumo energético devido à sua grande capacidade de servir como matéria-prima para a produção de diversas substâncias, importantes não somente para a indústria química mas para as indústrias alimentícia e farmacêutica, dentre outras, uma vez que substitui muitos componentes da petroquímica. Com ela, produtos petroquímicos de maior volume podem ser obtidos a partir de seus componentes: usando enzimas específicas, através da hidrólise do amido, é possível obter a glicose, e pela fermentação desta, produz-se o etanol, que pode ser usado como combustível e como insumo para alguns tipos de polímeros. A partir das ligninas é possível obter óleos, ácido acético, resinas fenol-formaldeído e metanol. Das plantas oleaginosas é possível obter sabões, detergentes e biodiesel.

Segundo Lima (2008) o biodiesel, em especial para o Brasil, vem contribuindo para a manutenção da balança comercial favorável. Apesar da produção de petróleo ser maior que o consumo, em razão da dependência de importação do óleo diesel, essas importações tendem a aumentar ano a ano. Dessa forma, a produção de biodiesel permite a economia de divisas devido à diminuição da importação de óleo diesel, além da redução da dependência do mesmo. Além disso, o Brasil possui vantagens sobre outros países porque exibe condições climáticas favoráveis, é detentor de um vasto território com enormes áreas cultiváveis, destacando-se como grande produtor agrícola (SCHUCHARDT et al., 2001).

Dentre as alternativas renováveis de energia tendo como matéria-prima a biomassa, o biodiesel tem recebido destaque principalmente em função do direcionamento dado às políticas de crescimento econômico-social no Brasil. A produção e o consumo desse biocombustível recebem incentivos governamentais há vários anos em diversos países da Europa, como Alemanha, França e Itália. No Brasil, a portaria nº 702, de 30 de outubro de 2002, do Ministério da Ciência e Tecnologia incentiva o desenvolvimento de pesquisas científicas e tecnológicas de biodiesel. O decreto de 23 de dezembro de 2003 instituiu a Comissão Executiva Interministerial encarregada da implantação das ações direcionadas à produção e ao uso de biodiesel como fonte alternativa de energia. Finalmente, foi sancionada a lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005, que dispõe sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira. A resolução nº 42, de 24 de novembro de 2004, trata da inserção desse novo combustível na matriz energética brasileira (TECBIO 2008). Como descreve Knothe et al., (2006), o objetivo principal da reação de transesterificação está em reduzir a alta viscosidade dos óleos vegetais brutos. Além desse método existem outros três sendo investigados na atualidade, são eles: uso de misturas binárias com o diesel, pirólise e a microemulsificação (mistura co-solvente). De acordo com estudos

realizados durante anos, estes métodos estariam relacionados a problemas de injeção, formação de depósitos, desempenho e durabilidade do motor, maior emissão de monóxidos de carbono, formação de acroleína ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CHO}$) e propriedades do biocombustível obtido. Destes quatro métodos, a transesterificação tem apresentado até o momento o menor custo e melhores resultados, sendo assim, o mais utilizado. Contudo, muitos aspectos precisam ser esclarecidos principalmente com o objetivo de aperfeiçoar o processo de produção do biodiesel para reduzir custos, aumentar a eficiência e melhorar a qualidade. Para alcançar estes resultados, um estudo mais detido de todos os parâmetros envolvidos na reação de transesterificação no que tange aos tipos de catalisadores usados, mecanismos químicos envolvidos e à cinética de reação precisam ser avaliados.

Neste trabalho, objetivou-se otimizar o processo de obtenção de biodiesel de Pinhão Manso pela via etílica, usando dois catalisadores distintos (hidróxido de potássio e hidróxido de bário) Sendo assim, foram testados variando-se a concentração dos mesmos em 0,5; 1,0; 1,5 e 2,0% (m/v) e a temperatura de reação em 30, 50 e 70°C. Fixou-se a proporção molar óleo/etanol em 1:12, sendo que o sistema foi mantido sob agitação constante, utilizando-se um tempo de reação de 90 minutos por batelada.

Primeiramente foi estabelecida uma metodologia de fácil execução e de baixo custo para o monitoramento da reação de transesterificação. Assim, decidiu-se utilizar a determinação de glicerina combinada, de modo a permitir o uso de inferências em se tratando de porcentagem de conversão em função das variáveis: tempo, temperatura e concentração do catalisador empregado. Para auxiliar no tratamento dos resultados da otimização do processo, foram determinados alguns parâmetros físico-químicos para a verificação da qualidade do óleo utilizado e do biodiesel obtido. Dentre estes: índice de saponificação, índice de acidez, índice de peróxidos, índice de iodo e glicerina livre.

Na realização deste trabalho, dois catalisadores foram usados: o primeiro, convencional, hidróxido de potássio (KOH), o segundo, hidróxido de bário ($\text{Ba}(\text{OH})_2$), cujo potencial de utilização é significativo, porém de baixa solubilidade e de mecanismo químico ainda desconhecido, o que o tornaria inviável sem a presença de co-solventes. Dessa forma, para melhorar a solubilidade do hidróxido de bário em etanol e no óleo de pinhão manso, também foi testado o solvente N,N-dimetil-formamida (DMF), esperando-se com isso obter melhores resultados de rendimento, devido às suas interessantes propriedades dissolventes.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivos gerais

Estudar o processo de obtenção de biodiesel de óleo de pinhão manso pela rota etílica, via catálise básica, com a finalidade de otimizar a produção.

2.2 Objetivos específicos

- a) Avaliação da eficiência dos catalisadores: hidróxido de potássio e hidróxido de bário;
- b) Avaliação e monitoramento da obtenção de biodiesel de pinhão manso, utilizando a análise de glicerina combinada pelo método iodométrico;
- c) Identificação dos parâmetros ótimos do processo de obtenção de biodiesel pinhão manso pela via etílica.

3 REVISÃO DE LITERATURA

3.1 Pinhão-manso

A *Jatropha curcas L.*, conhecida popularmente como pinhão manso, assim como a mamona, pertence à família das *Euphorbiáceas*, sendo também a mesma da mandioca (SEVERINO et al., 2006). Entre as experiências feitas com vegetais para uma futura substituição do óleo diesel como combustível, destaca-se como uma planta de alta possibilidade o pinhão-manso (*Jatropha curcas L.*), também conhecido como pinhão-de-purga, pinhão-paraguai ou manduri-graça. O pinhão manso é encontrado nativo, sendo uma planta típica de clima tropical, aparece na América Central, Índia, Filipinas e Timor, até mesmo nas zonas temperadas, em menor proporção. No entanto, parece não se adaptar bem em matas fechadas. No Brasil, o pinhão manso ocorre praticamente em todas as regiões, sempre de forma dispersa, adaptando-se em condições edafoclimáticas das mais variáveis, propagando-se sobretudo nos estados do Nordeste, em Goiás e em Minas Gerais (MAKKAR et al., 1997) e (PINHÃO MANSO, 2009).

A tabela 1 mostra um comparativo entre as principais propriedades do diesel e do biodiesel de pinhão manso. A energia liberada por 1kg de biodiesel de pinhão manso corresponde a mais de 90% da energia liberada pela mesma massa de diesel, devido a isto os motores movidos a biodiesel B100 possuem um consumo levemente maior em relação ao motor movido a diesel. O peso específico (densidade) do biodiesel de pinhão manso é muito próximo ao valor referente ao diesel.

Tabela 1. Biodiesel de pinhão manso com o óleo diesel.

Parâmetro	Diesel	Biodiesel de pinhão manso
Energia (MJ/kg)	42,6 - 45,0	39,6 – 41,8
Peso específico (15/40°C)	0,84 – 0,85	0,91 – 0,92
Ponto de solidificação (°C)	-14,0	2,0
Ponto de fulgor (°C)	80	110 – 240
Índice de cetano	47,8	51,0
Enxofre (ppm)	1,0 – 1,2	0,13

Fonte: PINHÃO MANSO (2009).

A temperatura de solidificação é consideravelmente maior que a do diesel, porém é baixa o suficiente para promover uma boa injeção na câmara de combustão do motor. Outros fatores como a menor viscosidade em relação a outros óleos vegetais contribui para uma melhor injeção do biodiesel de pinhão manso na câmara de combustão do motor. Já o ponto de fulgor é conhecido como a menor temperatura na qual o combustível gera uma quantidade de vapores que se inflamam quando se dá a aplicação de uma chama. Dessa forma, quanto maior o ponto de fulgor menor será o risco de explosões ou inflamabilidade (PINHÃO MANSO, 2009).

Observa-se também pela tabela 1 um valor sensivelmente maior de cetano para o biodiesel de Pinhão Manso (51) quando comparado ao diesel (47,8). Este parâmetro está relacionado com a qualidade de ignição do combustível. Quanto menor o número de cetano maior será o retardo da ignição, conseqüentemente, maior será a quantidade de combustível que permanecerá na câmara sem queimar no tempo certo. Isso levaria a um mau funcionamento do motor pois, no momento da queima, geraria uma quantidade de energia superior àquela necessária. Esse excesso de energia forçaria o pistão a descer com velocidade superior àquela requerida pelo sistema, o que provocaria esforços anormais sobre o pistão, podendo causar danos mecânicos e perda de potência (PINHÃO MANSO, 2009).

De acordo com o Plano Nacional de Agroenergia, PNA (2006), de 1989 a 2005 o preço do barril do óleo de soja refinado oscilou bastante enquanto que o preço do barril de petróleo aumentou significativamente com maiores oscilações. Além disso, O governo federal classifica a soja como uma grande fonte de matéria-prima para atender as necessidades de biodiesel do mercado atual, uma vez que é a oleaginosa que mais é produzida e exportada no Brasil, apesar de possuir um dos menores teores de óleo em seus grãos (18%). Quando comparada ao dendê (palma) e o coco, perde quanto à produção em toneladas de óleo por hectare, além estar limitada a sua colheita por somente três meses ao ano, em contrapartida o coco e o dendê podem ser colhidos durante todo o ano. Com isso, acredita-se na importância social desse grande projeto político-econômico, principalmente no que se refere a geração de empregos no campo e na cidade.

Segundo o PNA (2006), o fomento de ações voltadas para o incentivo do uso e da produção de biocombustíveis, principalmente de biodiesel, em função do potencial apresentado atualmente, se traduz em maior distribuição de rendas e grande geração de empregos, principalmente no que se refere à agricultura familiar:

(. . .) estudos desenvolvidos pelos Ministérios do Desenvolvimento Agrário, da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, da Integração Nacional e das Cidades mostram que, a cada 1% de participação da agricultura familiar no mercado de biodiesel, seria possível gerar, aproximadamente, 45 mil empregos no campo. Admitindo-se que um emprego no campo gere três na cidade, seriam criados 180 mil empregos.

Contudo, o governo federal admite a necessidade de consideráveis investimentos em Pesquisa e Tecnologia. De acordo com previsões do Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento (MAPA), o óleo de soja tende a ser a principal matéria-prima para a produção de biodiesel no Brasil por um longo tempo. Em face das diretrizes políticas impostas pelo governo e das facilidades que este propõe, torna-se interessante realizar pesquisas voltadas para a área de produção de biodiesel de pinhão manso. Com isso, o Brasil poderia vislumbrar uma nova alternativa de matéria prima para o biodiesel.

3.2 Óleo de pinhão-manso: composição química

As composições químicas de óleos vegetais são muito semelhantes. Basicamente existem duas grandes classes de componentes: os glicerídeos e os não-glicerídeos. Os glicerídeos, também conhecidos como triglicerídeos, ou triacilglicerídeos, são definidos quimicamente como ésteres de ácidos graxos e gliceróis. Essa nomenclatura indica que um triglicerídeo é formado de uma molécula de glicerol e até 3 moléculas de ácidos graxos que ao receberem um grupo alquila formam ésteres, como mostra a figura 1.

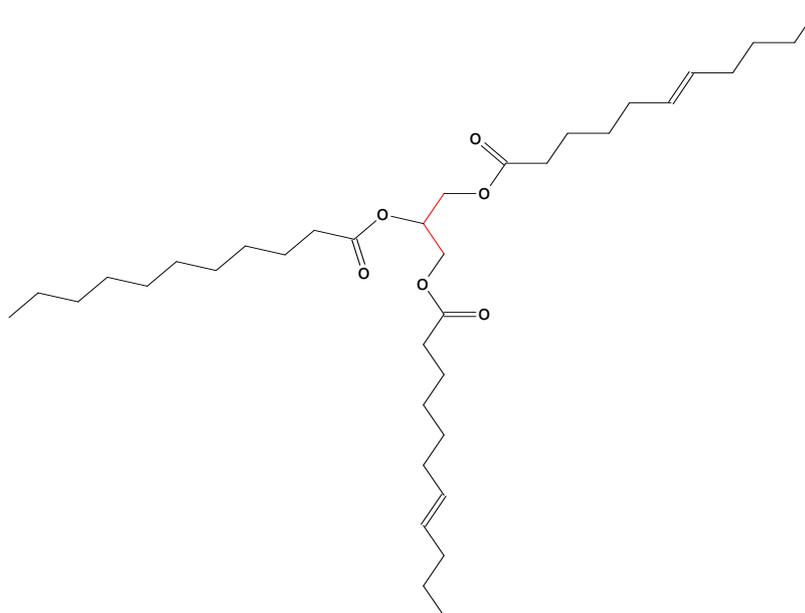


Figura 1. Molécula de um triglicerídeo mostrando em vermelho o esqueleto básico de glicerol e as três cadeias de ácidos graxos.

A estrutura molecular dos ésteres alquílicos (biodiesel) varia segundo as características estruturais dos triglicerídeos dos óleos vegetais (figura 1). O tamanho e o número de insaturações da cadeia carbônica são fatores determinantes de algumas propriedades do biodiesel. Como exemplo, observa-se que a elevação do número de cetano, do calor de combustão (medida do conteúdo energético) e dos pontos de fusão e de ebulição do combustível são reflexos do aumento no comprimento da cadeia carbônica dos ésteres. Já o aumento no número de insaturações ocasiona uma diminuição da estabilidade oxidativa, além de reduzir os valores de calor de combustão, do número de cetano e dos pontos de fusão e de ebulição. Mas, por outro lado, uma cadeia mais insaturada eleva a fluidez (parâmetro relacionado com a viscosidade e a cristalização) do combustível (SILVA, 2005).

Sobre a parte não-glicerídica, os ácidos graxos livres podem apresentar-se em muitos óleos, representando menos de 1% e até aproximadamente 30% (m/v) do óleo bruto. São compostos formados por uma cadeia carbônica de onde deriva a propriedade lipossolúvel e por um grupo carboxila terminal que provoca propriedades ácidas. Os ácidos graxos mais conhecidos são aqueles com comprimento de cadeia entre 12 e 22 átomos de carbono. Os mesmos reagem com as bases iônicas formando sabões, sendo um inconveniente para a produção de biodiesel (SILVA N. L., 2006). Ainda no que se refere à parte não-glicerídica dos óleos vegetais, de acordo com Kucek (2004), temos um importante grupo: os fosfatídeos, os quais correspondem a moléculas de glicerol esterificadas com ácidos graxos e ácido fosfórico (H_3PO_4), os quais são exemplificados nas figuras 2, 3 e 4.

Observa-se na tabela 2 que o teor de óleo da semente do Pinhão Manso supera o teor de óleo do grão de soja e da semente de algodão. Sabe-se que o valor econômico destas duas culturas é elevado e, dessa forma, constituem forte concorrência. O teor de proteína bruta do pinhão manso supera o do babaçu e o do girassol, já o extrato etéreo, que pode ser definido como sendo a totalidade de compostos apolares (lipossolúveis) existentes na torta, e que podem ser extraídos pelo solvente éter etílico, é comparável ao do linho, do algodão e amendoim, superando também, a soja e o algodão. Sendo assim, sabendo que o teor de extrato etéreo é bem próximo do teor de óleo extraído, a diferença entre estes dois parâmetros é pequena, então pode-se concluir, que se trataria de um óleo com menos impurezas em relação à parte não-glicerídica (esteróis, hidrocarbonetos, álcoois graxos e etc). No entanto, é importante esclarecer que os valores de extrato etéreo podem eventualmente se apresentar menores que o teor de óleo numa mesma amostra, provavelmente devido a vários fatores tais como: tipo de metodologia analítica empregada,

tipo de extração do óleo, que pode ser mecânica ou por solventes e também devido à polaridade específica de cada solvente usado na extração (momento de dipolo). Tem-se também, os tocoferóis, que são variações da estrutura molecular da vitamina E e que podem fazer parte do extrato etéreo. Estes são componentes antioxidantes que conferem aos óleos brutos maior estabilidade à rancidez oxidativa, auxiliando na conservação e, conseqüentemente, no armazenamento dos óleos vegetais (MORETO e FETT, 1998). Não obstante, além destas importantes substâncias, também fará parte do extrato etéreo os ésteres de forbol, compostos aos quais são atribuídas atualmente as propriedades tóxicas do óleo de *Jatropha curcas L.*, tendo como principal representante nesta espécie o 12-deoxi-16-hidroxforbol-13-acilato (MAKKAR et al., 1997).

Tabela 2. Comparação do óleo de pinhão-manso com outros óleos em termos de porcentagem de óleo, proteína bruta e extrato etéreo.

Espécie	Material	Óleo (%)	Proteína bruta	Extrato etéreo
Pinhão-manso (<i>Jatropha curcas L.</i>)	Semente	32-35	21,71	32,58
Babaçu	Amêndoa	65-68	8,57	53,80
Amendoim	Semente	54-56	33,05	38,81
Gergelim	Semente	44-58	38-40	50-52
Girassol	Semente	40-45	15,94	48,39
Canola/Colza	Semente	38-48	24-27	-
Linho	Semente	33-43	26,79	32,88
Nabo forrageiro	Semente	32-40	29,57	30,77
Soja	Grão	18-20	42,10	20
Algodão	Semente	18-20	22,47	22,93

Fonte : BIODIESELBR, (2009).

Um estudo de Teixeira (1987) constatou que, para *Jatropha curcas L.*, há diferenças quanto ao teor e composição do óleo em função da localidade, tratos culturais e variedades. Pode-se observar que, segundo este autor, o teor de óleo na semente variou de 23 a 34%, os quais são próximos dos resultados da tabela 2, de 32 a 35% de óleo na semente (BIODIESELBR, 2009). Para comprovar estas variações, pode-se comparar os dados obtidos do estudo de Rao et al., (2008) que revelou o teor de óleo encontrado nas sementes de *Jatropha curcas L.* uma média de 32%, com uma composição de 97,6% de triacilgliceróis, 0,95% de glicolípídeos e 1,45% de fosfolípídios. A fração de fosfolípídeos foi caracterizada e quantificada sendo: fosfatidil colina 60,5%, fosfatidil inositol 24% e fosfatidil

etanolamina 15,5%. A figura 2 mostra a estrutura da fosfatidilcolina, os grupos representados por R são ácidos carboxílicos de 12 a 22 átomos de carbono e podem conter insaturações. Observa-se a presença do nitrogênio ligado a quatro carbonos o que lhe confere uma carga positiva gerando uma estrutura instável podendo, dessa forma, gerar impurezas e odores indesejáveis.

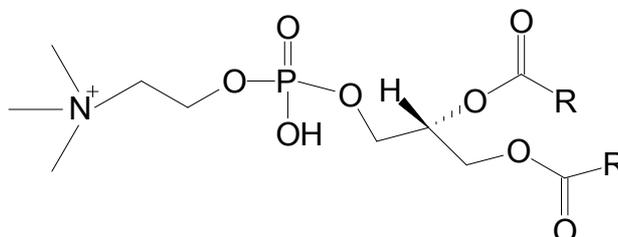


Figura 2. Estrutura da fosfatidilcolina. Fonte: MERTINS et al., (2008)

Em todas estas moléculas existem regiões polares e apolares. Quando a região polar é hidratada os fosfatídeos se insolubilizam no óleo, nessa condição são facilmente removidos, é o que caracteriza o princípio dos métodos de degomagem (MORETO e FETT, 1998). Na fosfatidilcolina, as moléculas de água se ligam ao nitrogênio quaternário positivo, segundo a figura 2.

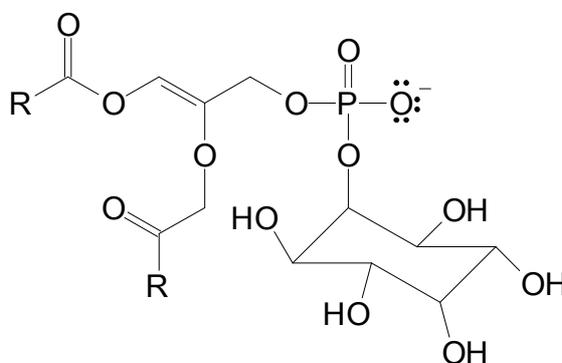


Figura 3. Estrutura do fosfatidil inositol. Fonte: VISÃO BIOQUÍMICA (2009).

O grupo fosfato e a molécula do açúcar (hexose), ambos representados na figura 3, na molécula do fosfatidil inositol, representam a parte polar da estrutura como um todo. A maior parte da fração de fosfatídeos do óleo de soja é representada por fosfatidil inositol (40%), seguido das cefalinas (31%) e lecitinas (20%). Todos esses componentes podem ser aproveitados pela indústria de alimentos para a produção de emulsificantes em sorvetes, chocolates, margarinas e outros. A fosfatidil etanolamina (figura 4) possui o grupo etanolamina ligado ao grupo fosfato, o que a difere do fosfatidil inositol. Isso lhe confere

alguma polaridade e propriedades emulsificantes. Devido a estas propriedades os fosfatídeos podem dificultar a separação do biodiesel e da glicerina (MORETO e FETT, 1998).

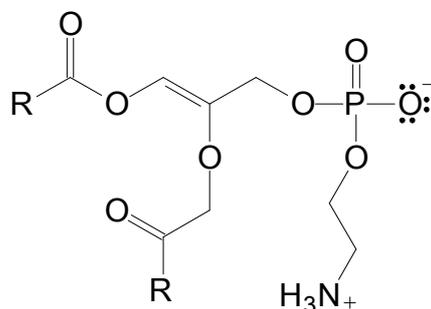


Figura 4. Estrutura do fosfatidil etanolamina. Fonte: VISÃO BIOQUÍMICA (2009).

A tabela 3 na página seguinte mostra as principais composições em termos de ácidos graxos que podem estar presentes na estrutura dos triacilgliceróis. Contudo, é preciso considerar que esta composição química é variável, podendo mudar em função do período de colheita, adubação, clima, época de plantio, e tratos culturais. Observa-se por esta tabela, que a maior parte do óleo de pinhão manso é constituído de ésteres os quais possuem alguma insaturação, sendo os isômeros cis-oleato e trans-oleato predominantes, representando 40,3%, cada um com 18 carbonos e 1 dupla ligação (18:1) e linoleato com 18 carbonos e 2 duplas ligações (18:2), representando 37%. Dessa forma, este se assemelha ao óleo de amendoim quanto ao teor de oleatos (cis e trans). Também se assemelha ao óleo de soja quanto ao teor de palmitato, estearato, oleatos e linoelatos. Devido aos baixos teores de glicerídeos saturados, o índice de saponificação do óleo de *Jatropha curcas L.* possui valores próximos a todos os óleos da tabela 3 com exceção apenas do óleo de coco e de babaçu.

Como afirma Moretto e Fett, (1998), a maioria dos ácidos graxos saturados (com mais de 12 carbonos) apresentam maiores pontos de fusão em relação aos ácidos graxos insaturados (18 a 20 carbonos). Isto está diretamente ligado à proporção de grupos alquílicos saturados presentes nos triglicerídeos. As gorduras de coco e de babaçu, assim como as gorduras animais (sebo e manteiga), contém quantidades de grupos alquílicos saturados maiores do que a de insaturados, conferindo pontos de fusão maiores que 20°C. Sabe-se ainda que a viscosidade aumenta a medida em que aumentam o comprimento das cadeias dos triglicerídeos e diminui quando aumenta a insaturação.

Tabela 3. Índice de iodo, índice de saponificação e composição em ácidos graxos de alguns óleos vegetais.

Óleo	Índice de iodo	Índice de saponificação	Composição em ácidos graxos (% m/m)									
			8:0	10:0	12:0	14:0	16:0 Palmitato	18:0 estereato	18:1 Cis-oleato e trans- oleato	18:2 linoleato	18:3 linolenato	22:1
Pinhão manso	15,12⁴	133,4⁴ – 185,75³	-	-	-	1,4 ¹	16,4 ²	5,4 ²	40,3 ²	37 ²	-	-
Babaçu	10-18	245-256	2,6-7,3	1,2-7,6	40-45	11 – 27	5,2 – 11	1,8-7,4	9 – 20	1,4-6,6	-	-
Amendoim	80-106	187-196	-	-	-	0 - 0,5	6 – 14	1,9-6	36,4 - 67,1	13-43	-	0-0,3
Coco	6-12	248-265	4,6-9,5	4,5-9,7	44-51	13 – 20	7,5- 10,5	1 - 3,5	5 - 8,2	1,0-2,6	0-0,2	-
Milho	103-140	187-198	-	-	-	0 - 0,3	7 - 16,5	1 - 3,3	20 - 43	39-62,5	0,5-1,5	-
Algodão	90-119	189-198	-	-	-	0,6 – 1,5	21,4-26,4	2,1 - 5,0	14,7 - 21,7	46,7-58,2		
Gergelim	104-120	187-195	-	-	-	-	7,2 - 9,2	5,8 - 7,7	35 - 46	35 - 48	-	-
Soja	117-143	189-194	-	-	-	-	2,3 - 13,3	2,4-6	17,7-30,8	49-57,1	2-10,5	0-0,3
Girassol	110-143	186-194	-	-	-	-	3,5-7,6	1,3-6,5	14-43	44-74	-	-

Fonte:

KNOTHE et al (2004) com modificações.

¹ KUMAR e SHARMA (2008).

² PERES et al (2008).

³ ARAÚJO et al (2007).

⁴ PENHA et al (2007).

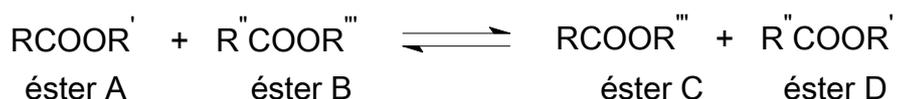
3.3 Processo de obtenção de biodiesel

O termo biodiesel foi utilizado pela primeira vez em um artigo escrito por Wang R. em 1988, cujo título era: *Development of Biodiesel Fuel*. Sendo assim, por motivos históricos, apenas a transesterificação leva ao produto comumente denominado de biodiesel, apesar de existirem outros métodos de redução da viscosidade dos óleos vegetais e animais, tais como uso de misturas binárias com diesel, pirólise, microemulsificação - ou mistura co-solvente (KNOTHE et al., 2006).

Alguns autores costumam utilizar o termo transesterificação de forma genérica referindo-se a alcoólise e esterificação, como se fossem sinônimos. Outros, por sua vez, usam o termo “reações de interesterificação” em similaridade ao termo alemão “*Umesterung*.” A rigor, a troca do grupo acil e alquil entre dois ésteres é denominada interesterificação, do inglês, “*ester interchange*.”

A interesterificação pode ser classificada como uma reação de dupla troca onde, a partir de dois ésteres A e B diferentes, é possível permutar o grupo acil de A para B e trocar o grupo alquil B para A formando dois ésteres diferentes C e D, como descreve a equação seguinte:

- Equação representativa da reação de interesterificação.



- Reação de alcoólise ou transesterificação.

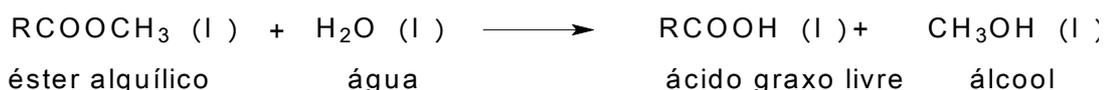


O presente trabalho trata do processo de obtenção do biodiesel, determinado pela reação de transesterificação que pode ser definida como sendo: a reação entre 3 moléculas de álcool e 1 molécula de triglicerídeo (triéster) produzindo 3 moléculas de ésteres alquílicos e uma de glicerina (KNOTHE et al., 2006).

De acordo com Zagonel et al (2000), o óleo a ser usado para a obtenção de biodiesel deveria estar isento de umidade e com uma acidez abaixo de 2mg KOH/g

de óleo. Isso porque a água presente no meio reacional facilitaria a formação de sabões, como é mostrado nas equações a seguir, e os ácidos graxos livres presentes reagiriam em meio alcalino promovendo as reações de saponificação.

- Equação química mostrando a reação de hidrólise, etapa que antecede a reação de saponificação.

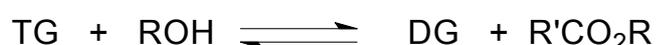


- Equação química representando a reação de saponificação.



Teoricamente, a transesterificação do óleo vegetal ocorre por uma reação reversível, em que um éster é transformado em outro pela mudança na porção alcóxi, cuja otimização depende de fatores como a razão molar álcool/óleo, a concentração e o tipo de catalisador, a acidez da matéria-prima, a temperatura, pressão e tempo de reação, a agitação do meio reacional e o índice de umidade presente no óleo. Contudo, durante a produção de ésteres alquílicos de óleos vegetais a reação reversa é consideravelmente negligenciável porque o glicerol formado na reação não é miscível no produto, levando a um sistema de duas fases. Com isso, do ponto de vista termodinâmico, a frequência de colisões entre as moléculas dos produtos é reduzida drasticamente, inviabilizando a reação reversa (DORADO et al., 2004). No processo de transesterificação as reações (ou etapas) que ocorrem são as seguintes:

Triglicerídeo (TG) adicionado ao álcool (ROH) formando diglicerídeo (DG) e monoéster de biodiesel (RCO₂R).



Diglicerídeo (DG) na presença de um álcool (ROH) formando monoglicerídeo e monoéster de biodiesel (RCO₂R).



Monoglicerídeo (MG) na presença de um álcool (ROH) formando glicerina (GL) e monoéster de biodiesel (RCO₂R).



Como pode ser exemplificado pelas etapas descritas acima, diacilgliceróis (DG) e monoacilgliceróis (MG) podem ser considerados intermediários durante a reação de transesterificação. Dessa forma, a concentração de vários tipos de glicerídeos e a concentração máxima que estes intermediários podem variar de reação para reação, depende das condições em que a transesterificação é realizada, as quais podem ser minimizadas (KNOTHE et al., 2006). Os parâmetros que influem no rendimento e na velocidade no processo de obtenção de biodiesel são: tipo de catalisador, proporção molar entre álcool e óleo, temperatura, tempo de reação, grau de refino do óleo vegetal empregado, efeito da presença de umidade, nível de agitação do sistema e teor de ácidos graxos livres. Segundo Knothe et al., (2006) a condição padrão para a transesterificação metílica tem se definido com os parâmetros: temperatura de 60°C, razão molar álcool : óleo de 6:1 e tempo de reação de 1 hora. Outros alcoóis tem exigido temperaturas mais altas, no caso do etanol: 75°C.

A figura 5 representa genericamente a reação de transesterificação. A proporção de triglicerídeo e álcool é de 1:3, entretanto, será necessário um excesso de álcool para o deslocamento do equilíbrio químico na direção de maior formação de produtos (FREEDMAN et al., 1984, MEHER et al. 2006, SHARMA et. al, 2008). O catalisador pode ser um ácido ou uma base. Pela relação molar dos reagentes, nota-se que o peso molecular de uma molécula típica de éster é geralmente 1/3 da massa molar de uma molécula de óleo de soja, e portanto, tem uma viscosidade muito menor (SANCHEZ, 1990).

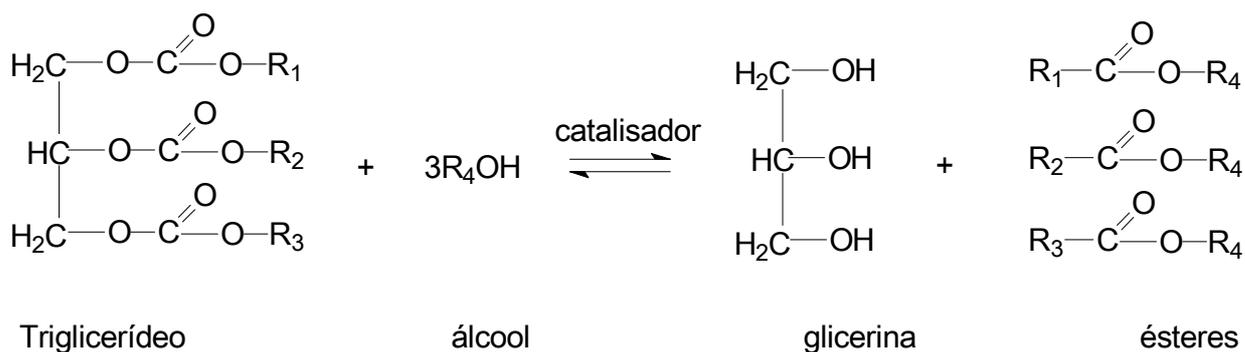


Figura 5. Reação de transesterificação.

A maioria dos estudos tem demonstrado resultados não necessariamente condizentes, sendo realizados com variáveis independentes as quais podem ser diferentes ou não. No caso do trabalho de Kucek (2004) usando um excesso considerável de etanol (1:12) obteve rendimentos de 97,2%, a 70°C usando 0,3% de hidróxido de sódio (NaOH). Já com hidróxido de potássio (KOH) foi possível reduzir em 40% a formação de sabões em proporção óleo/etanol de 1:12, também a 70°C com 1% do catalisador. De acordo com Brandão et al., (2005), as melhores condições reacionais para a obtenção do biodiesel etílico de babaçu são: relação óleo/etanol 1:9,45, teor de KOH de 2,0%, 60 min e a 30°C, com um teor de ésteres de 98,23%, acima do estabelecido pela norma europeia prEN 1403 e rendimento de biodiesel em massa de 80,69 %. Comparando-se estes trabalhos é possível concluir que o uso de KOH, em menores concentrações (em torno de 1%) e maior excesso de etanol a temperaturas mais baixas, menores que 70°C, tendem a melhorar o rendimento. Observa-se ainda pelo trabalho de Faccio (2004), que para atingir conversão máxima de 96,2% de ésteres etílicos, usando óleo de mamona, foi necessário utilizar maior temperatura (70°C), razão molar óleo/etanol (1:9) e maior teor de catalisador: 1,5% de NaOH, mostrando que o tipo de óleo pode ser uma variável de grande influência na otimização do processo de obtenção de biodiesel.

Um exemplo de trabalho inovador, em termos de substituição da fonte de energia empregada para a obtenção de biodiesel é o de Rodrigues et al., (2009) que realizou o estudo da reação de transesterificação assistida por ultrassom a 40kHz de frequência, em condições ambientes de temperatura e pressão, produzindo biodiesel etílico de óleo de soja, obteve um rendimento de 91,8%, com 0,35% de hidróxido de sódio e 30 minutos de reação, na razão molar óleo/etanol de 1: 10,2.

Líquidos iônicos têm sido investigados de diversas maneiras para a produção de biodiesel. Como exemplo tem-se o estudo da produção de biodiesel via enzimática usando o líquido iônico 1-n-butil-3-metil-imidazólio-bis (trifluoro metil sulfonil) imida por Gamba (2008), a 30°C na presença de água. Uma das desvantagens deste método seria o alto tempo de reação (8h) para atingir cerca de 90% de rendimento e a grande quantidade de solventes usados: relação mol/mol de etanol/água 85:15, apesar de poderem ser reaproveitados no final do processo via destilação, percebe-se que sempre haverá uma perda significativa, agregando prejuízos ao processo. Mas existem trabalhos muito promissores como o de Qi Wu et al (2007) que testaram vários líquidos iônicos com propriedades de ácidos de Bronsted, sendo o melhor rendimento apresentado quando utilizou o 1-(4-ácido sulfônico) butilpirídínio hidrogênio, obtendo rendimentos maiores que 90%.

De acordo com Knothe et al., (2006) o uso de co-solventes tais como metil terc-butil éter (MTBE) e tetrahidrofurano (THF), também têm se mostrado interessante por aumentar sensivelmente a velocidade do processo, uma vez que geraria um sistema monofásico durante a reação, superando a miscibilidade limitada dos álcoois no óleo vegetal, principalmente em relação ao etanol.

3.4 Métodos experimentais no monitoramento da reação de transesterificação

Diversos são os meios de se monitorar as reações químicas com o intuito de avaliar a cinética das reações. Dentre eles podemos citar métodos clássicos como os titulométricos e os colorimétricos, ou os mais modernos como é o caso dos cromatográficos. Contudo, a determinação da concentração dos reagentes ou dos produtos esbarra na dificuldade de “parar” o sistema, uma vez que se faz necessário conhecer a cinética de uma reação antes de sabermos quais os reagentes que podem ou não interferir nesse sentido. Em 1976, Walter Moore já sabia das dificuldades do monitoramento das reações químicas em termos de concentrações de produtos ou reagentes:

“(. . .) os métodos clássicos de monitoramento de uma reação química dependem apenas de um bom termostato para manter o sistema em temperatura constante e um bom cronômetro para a medida do tempo. No entanto, o acompanhamento da terceira variável: concentração do reagente ou do produto constitui a fonte de todas as dificuldades, uma vez que não se pode iniciar ou parar uma reação como se fosse uma torneira.”

Com o objetivo de monitorar estas reações, muitos métodos e equipamentos já eram empregados: espectrometria de infravermelho, espectrofotometria, índice de refração e até mesmo métodos clássicos como a potenciometria (MOORE, 1976). Atualmente uma gama de outros métodos mais modernos estão disponíveis para a determinação experimental da velocidade de uma reação e a concentração dos reagentes e produtos. Sabe-se ainda que alguns fatores dificultam o acompanhamento da reação de transesterificação: a reversibilidade, a formação em três etapas, a composição química variável do óleos empregados e a formação de reações paralelas indesejadas, causadas por umidade e bases de Bronsted, gerando as temidas reações de hidrólise e de saponificação, respectivamente. Na literatura, nota-se que o monitoramento de uma reação de transesterificação tem sido feito usando métodos cromatográficos, principalmente a Cromatografia a Gás (CG) e Cromatografia Líquida (HPLC). Outros métodos têm sido utilizados, como é o caso da Ressonância Magnética Nuclear com Silva (2005), e do uso de um viscosímetro *in situ* por Ellis et al (2008). Outros métodos espectroscópicos como o Infravermelho Próximo (NIR) também foram usados, tendo como exemplo Knothe (1999, apud KNOTHE et al., 2006). Apesar de existir uma série de métodos modernos e precisos ao alcance da ciência, estes podem encontrar problemas como o alto custo e a necessidade de pessoal técnico altamente treinado e qualificado. Para a obtenção de resultados mais precisos, usando técnicas cromatográficas, a glicerina combinada pode ser calculada a partir das concentrações de mono-, di- e triglicerídeos, aplicando-se fatores de conversões individuais baseados na massa molar média dos ácidos graxos que participam da composição da matéria prima.

Contudo, de acordo com LÔBO et al (2009), a glicerina combinada, que se constitui como sendo a soma das concentrações de mono-, di- e triglicerídeos, é proveniente da reação incompleta destes glicerídeos, sendo, por isso, um importante parâmetro que pode ser utilizado para avaliar a eficiência da conversão de óleos e gorduras em biodiesel. Sendo assim, tendo-se em mãos a compreensão dos mecanismos essenciais envolvidos num determinado tema, parte-se para a utilização de métodos de menor custo e mais acessíveis, os quais podem ser inovadores, apesar de serem muito conhecidos. Dessa forma, o monitoramento de uma reação pode ser realizado de diversas maneiras. Os instrumentos disponíveis, a adequação teórica e a criatividade são determinantes para a escolha da metodologia a ser empregada.

3.5 Catalisadores para a reação de transesterificação de triglicerídeos

A palavra catálise deriva da palavra grega *katálusis* que significa dissolução, decomposição, e foi adotada pelo químico sueco Jöns Jacob Berzelius em 1836, quando se referia a certas substâncias cruciais para a ocorrência de algumas reações (RINALDI et al., 2007). No entanto, Wilhelm Ostwald foi o primeiro a enfatizar que um catalisador influencia a velocidade de uma reação e que não tem efeito sobre a posição de equilíbrio (MOORE, 1976). Sendo assim, já era sabido que catalisadores que produzissem um composto B a partir de um composto A, também poderia produzir o composto A a partir de B. Como o catalisador muda a velocidade, mas não o equilíbrio, deve acelerar as reações direta e inversa na mesma proporção, tal como descreve a equação seguinte:



O tipo de catalisador empregado é um fator determinante na velocidade da reação bem como na taxa de conversão e também pela possível reação entre o catalisador (hidróxido) e ácidos graxos. Há dois tipos de catálise: a homogênea, na qual toda reação ocorre numa só fase, e catálise heterogênea, na qual a reação ocorre em interfaces entre fases. De acordo com Moore, (1976) a dependência da velocidade da reação em função da concentração do catalisador é uma característica da catálise homogênea e pode ser expressa pela lei de velocidade (lei da ação das massas) formulada na década de 1860, por Cato M. Guldberg (1836-1902) e Peter Waage (1833-1900).

Com maior predominância, a catálise básica homogênea é largamente adotada na transesterificação de óleos vegetais, principalmente com bases fortes como hidróxido de sódio (NaOH) e hidróxido de potássio (KOH), devido aos altos níveis de conversão atingidos nesse processo e aos baixos custos dos catalisadores. Entretanto, sua utilização possui duas importantes limitações: a primeira devido à formação de sabão pela neutralização dos ácidos graxos livres presente no óleo e a segunda no que se refere às limitações das etapas de purificação do biodiesel as quais dificultam a reutilização do catalisador devido ao caráter de dissolução das bases iônicas e conseqüentemente grande contaminação

do biodiesel pelas mesmas, como mostra a figura 6, os íons metálicos ficam solubilizados no meio. Quando existe quantidade considerável de água no meio reacional, ocorre formação de ácidos graxos pela hidrólise dos ésteres presentes, que por estarem em meio básico, promovem um processo irreversível, representado pelo mecanismo representado pela figura 6 a seguir:

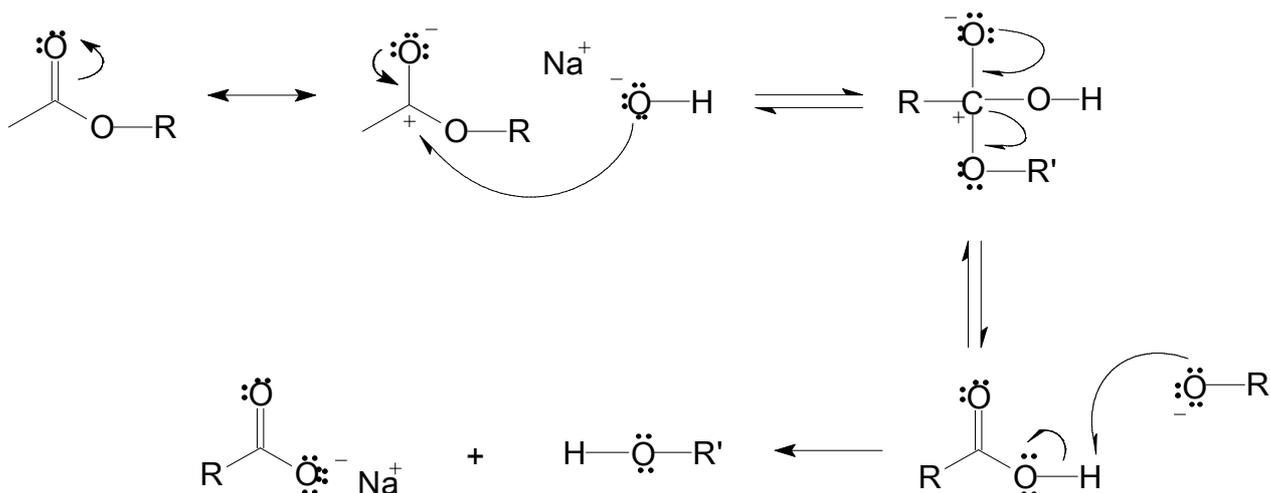


Figura 6. Mecanismo da reação de saponificação de triglicerídeos.
(R = grupo alquil)

Mostra-se na figura 7 a formação de sais de ácidos carboxílicos, sendo considerada uma reação paralela indesejável pela qual há formação de sabões.

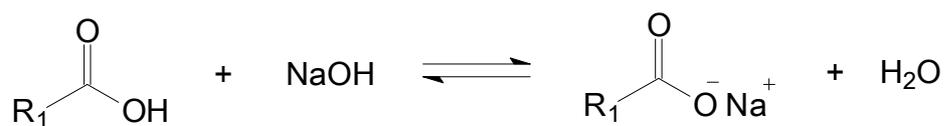


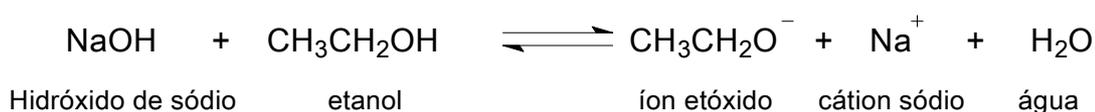
Figura 7. Reação de neutralização de ácidos graxos livres.

Entretanto, como afirma Suarez et al., (2007), os catalisadores básicos, além de serem menos agressivos aos equipamentos, apresentam atividades até 4.000 vezes superiores às verificadas para os ácidos minerais. Contrário a esta relação de atividade, apontada para triglicerídeos usuais, foi recentemente observado que para transesterificação do óleo de mamona, ácidos minerais, como o ácido clorídrico (HCl) por exemplo, podem apresentar uma atividade superior à dos básicos, como o hidróxido de sódio (NaOH). Esta diferença provavelmente se deve ao fato do óleo de

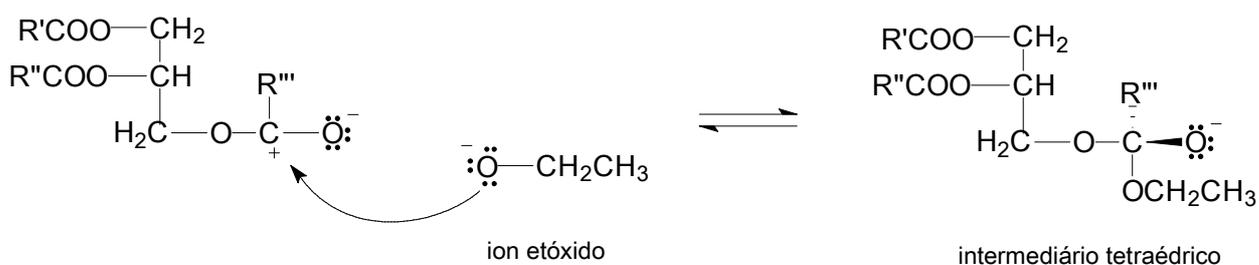
mamona possui em sua composição cerca de 90% de ácido ricinolêico, que possui um grupo hidroxila no C-12 da cadeia. Uma das estratégias conhecidas desde a década de 40 e ainda usada para óleos vegetais que contêm alto teor de ácidos livres é o uso combinado das duas classes de catalisadores tradicionais, fazendo-se, inicialmente, uma esterificação dos ácidos graxos livres presentes através de catálise ácida, seguida da transesterificação dos triglicerídeos em meio alcalino.

As etapas seguintes representam o mecanismo geral da reação de transesterificação via catálise alcalina proposto por Schurchardt et al., (1998) onde di- e monoacilglicerídeos reagem pelo mesmo mecanismo produzindo uma mistura composta predominantemente de ésteres alquílicos e glicerol.

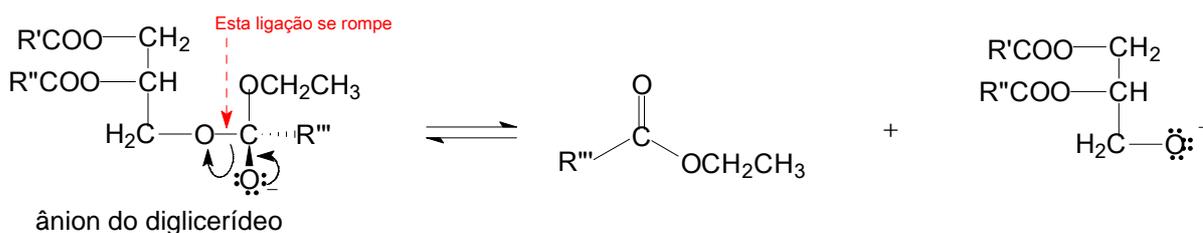
Etapa 1. Formação do íon etóxido a partir da reação da base com o álcool.



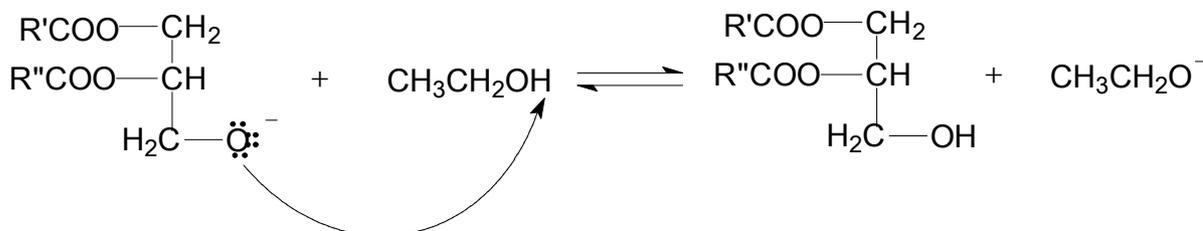
Etapa 2. Por ser uma base mais forte que o íon hidróxido, o íon etóxido é bastante reativo. Sendo assim, este realiza um ataque nucleofílico ao carbono da carbonila do triglicerídeo (óleo vegetal) formando o intermediário tetraédrico instável.



Etapa 3. O intermediário tetraédrico sofre um rearranjo para formar a primeira molécula de éster etílico e o ânion correspondente do diglicerídeo.



Etapa 4. O ânion do diglicerídeo é fortemente básico e por isso retira um próton H^+ do álcool, o qual se encontra em excesso no meio. Dessa forma, ocorre regeneração do catalisador (ion etóxido) que pode então reagir com o segundo carbono carbonílico do diglicerídeo.



Dessa forma, a reação de transesterificação se propaga quebrando cada molécula do triglicerídeo em três moléculas de ésteres alquílicos. Existe uma segunda via de transesterificação na catálise básica proposta por Meher et al., (2002), em que a diferença consiste no fato de que o intermediário reage com o álcool regenerando o catalisador e formando um novo composto intermediário tetraédrico. Por fim, na etapa seguinte, o composto intermediário se rearranja para formar uma molécula de diacilglicerol ($R''OH$) e éster ($R'COOR$). Sendo assim, este considera que não há formação do ânion diglicerídeo fortemente básico como é descrito na etapa 4 representada acima.

Para minimizar os problemas associados ao uso de catalisadores homogêneos, consideráveis atenções têm-se dado à utilização de catalisadores heterogêneos tais como zeólitas, óxidos de metais alcalino e alcalino-terrosos, polímeros com catalisadores suportados, dentre outros. Esses catalisadores poderiam minimizar os custos de separação e purificação dos produtos e seriam reutilizados. Também já foram testados complexos organometálicos com alta solubilidade em triglicerídeos, do tipo ácido de Lewis, obtidos com cátions metálicos, como estanho, cádmio, zinco, e chumbo além dos ligantes oxigenados bidentados, como 3-hidroxi-2-metil-4-pironato ($C_6H_5O_3$) e carboxilatos. Na metanólise do óleo de soja verificou-se que a atividade destes catalisadores está associada à sua acidez, sendo o sistema mais ativo o $Sn(C_6H_5O_3)_2 (H_2O)_2$, com a vantagem de se obter uma fácil separação do biodiesel e da glicerina no final da reação, uma vez que não há reação de hidrólise e nem formação de emulsões. Até mesmo para sistema com baixa atividade, como o $Cd(acetato)_2$, foi possível otimizar as condições reacionais para se obter conversões mais altas (SUAREZ et al, 2007).

Os alcoolatos tem sido uma opção interessante de catalisadores alcalinos para a reação de transesterificação já que são isentos de água. Isso resulta em maiores rendimentos evitando reações indesejadas. Estes alcoolatos são comercializados em meio alcoólico (na presença de metanol ou etanol). Quando faz-se reagir um álcool com um metal alcalino como o sódio há a formação dos alcoolatos e gás hidrogênio, de acordo com a equação a seguir:



Também tem sido estudado o uso de enzimas como é o caso de Faccio (2004) onde a conversão mais elevada foi de 98% em 6 horas de reação, usando o sistema óleo de mamona / Lipozyme IM, nas condições de maior temperatura 65°C, concentração de enzima de 20% m/m, razão molar óleo-etanol 1:3. No entanto, o maior inconveniente da via enzimática tem sido o alto tempo de reação.

Segundo Suarez et al., (2007) seria interessante o uso de catalisadores heterogêneos já que poderiam minimizar os custos de separação e purificação do álcool, da glicerina e do biodiesel. Contudo, um entrave seria o elevado tempo de reação. Sendo assim, destaca-se o trabalho publicado por Arzamendi et al (2008) o qual testou a atividade catalítica de alguns compostos de metais alcalinos e alcalino-terrosos na proporção molar óleo/metanol 1:12, usando óleo de girassol, a 323K (50°C) em reator do tipo batelada. Concluiu-se que a baixa solubilidade de alguns catalisadores em meio metanólico tornou o meio heterogêneo, aumentando, com isso, o tempo de reação. Os carbonatos de sódio e potássio, o fosfato de sódio e o óxido de cálcio, forneceram os melhores rendimentos, apesar do elevado tempo de reação. Os catalisadores heterogêneos fornecem facilidade na purificação do biodiesel obtido, o que deve ser considerado. Contudo, sabe-se que a qualidade destes catalisadores está diretamente ligada ao aumento da superfície de contato, sendo que muitas vezes será necessário um tratamento térmico (calcinação em mufla a 773K por 12h) o que elevaria ainda mais os custos. Um resumo dos resultados deste trabalho descreve-se na tabela 4, em que consta o tipo de catalisador empregado, o tempo de reação, a porcentagem de conversão e a influência do aumento da superfície de contato no rendimento dos mesmos.

Observa-se na tabela 4 os baixos rendimentos atingidos por estes catalisadores devido principalmente à baixa solubilidade dos mesmos. Sabe-se ainda que a maior porcentagem de conversão (3,5%) do óxido de magnésio (MgO) esteve relacionada a uma maior superfície de contato obtida (aproximadamente 96%).

Tabela 4. Catalisadores de metais alcalinos e alcalino-terrosos usados no estudo da reação de transesterificação.

Catalisador	Tempo de reação (h)	Conversão (%)	Superfície de contato (m ² /g)
NaHCO ₃	4	1	-
Na ₂ HPO ₄	4	0,2	-
NaH ₂ PO ₄	4	0	-
KHCO ₃	4	0,7	-
K ₂ HPO ₄	4	0,6	-
CaO*	24	1,5	10 ± 0,6
CaCO ₃	24	2,5	0,6 ± 0,1
MgO	24	3,5	96 ± 4
MgO*	24	2,5	37 ± 1
MG(OH) ₂ .4MgCO ₃	24	2,5	20 ± 0,5

Fonte: ARZAMENDI et al (2008)

A utilização de ácido sulfônico (-SO₃H) exibiu a vantagem de poder ser funcionalizado em superfícies poliméricas (GUERREIRO et al, 2006). Artigo publicado por Rezende et al (2005) utilizou resinas sulfônicas em suporte de resina a base de estireno-divinilbenzeno, em comparação com o uso de ácidos sulfônicos em meio homogêneo. Concluiu-se que o rendimento aumenta devido ao aumento na porosidade, formando assim, uma maior superfície de contato entre os reagentes. Apesar da utilização destes catalisadores permitir a obtenção de elevados rendimentos, as reações são lentas, requerendo, muitas vezes, mais de 3h para se completar (VARGAS, 1996).

De acordo com Dubé et al., (2007) também são descritos na literatura trabalhos envolvendo o uso de catalisadores ácidos, tais como ácido sulfúrico (H₂SO₄). Entretanto faz-se necessário um tempo de 6 horas de reação, temperatura de 65°C e altas concentrações desse catalisador para a obtenção de rendimentos pequenos de cerca de 64% em comparação as bases iônicas tradicionais 96% em média, com um tempo de 60 minutos: hidróxido de potássio (KOH) e/ou hidróxido de sódio (NaOH). Contudo, a tecnologia de purificação proposta por estes autores é muito animadora já que se baseia num reator com membrana sintética de carbono, resistente ao ataque químico, podendo, dessa forma, ser aplicada a via ácida ou

básica para a produção de biodiesel, onde ao término da reação o biodiesel é separado por pressão moderada pela passagem das impurezas por meio de aberturas da ordem de $0,05\mu\text{m}$. A figura 8 a seguir mostra o mecanismo da reação de transesterificação via catálise ácida, investigada por estes autores.

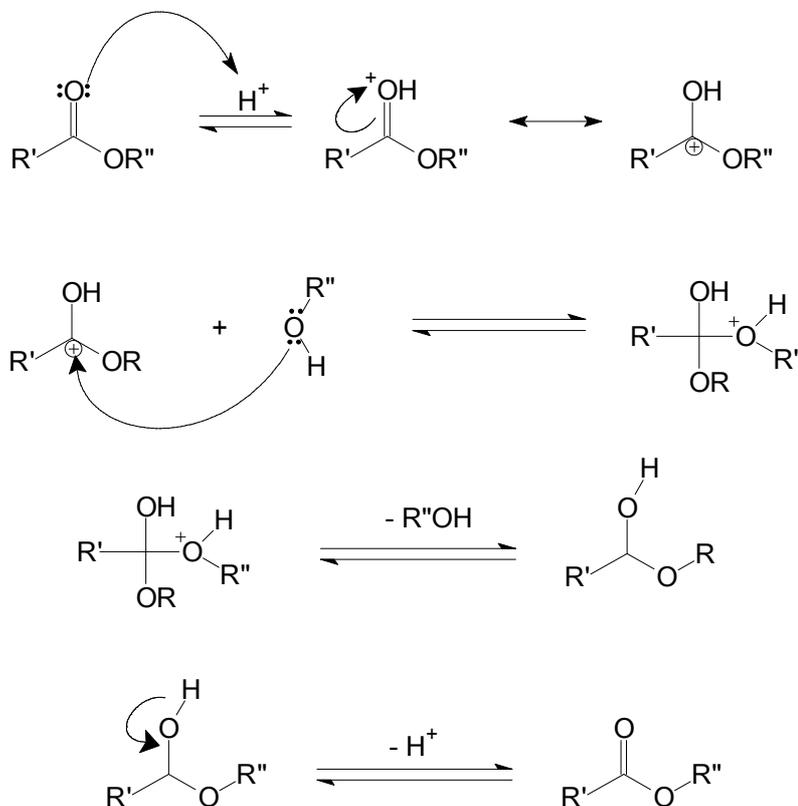


Figura 8. Mecanismo da reação de transesterificação via catálise ácida.

Comparando-se ao processo tradicional onde são utilizadas centrífugas de alta potência, a tecnologia desenvolvida por Dubé et al, (2007), simplifica e reduz custos no processo de obtenção do biodiesel.

Gryglewicz (1999) realizando um estudo comparativo entre óxido de cálcio, metóxido de cálcio e hidróxido de bário obteve metil ésteres de óleo de canola, sendo que o maior rendimento foi obtido usando hidróxido de bário como catalisador. Este resultado mostrou que seu alto rendimento deve estar associado a uma maior solubilidade deste álcali em metanol. Neste estudo também testou-se o uso do co-solvente tetrahidrofurano (THF), com o objetivo de avaliar a sua eficiência, apresentando também resultados promissores.

O mecanismo da reação de transesterificação de triglicerídeos usando hidróxido de bário como catalisador ainda não está bem esclarecido, porém, acredita-se que o mesmo perde um grupo OH e se liga ao carbono do álcool

liberando uma molécula de água. Na segunda etapa, outra molécula de álcool é desprotonada e o bário se liga aos dois átomos de oxigênio formando um composto intermediário instável, liberando uma segunda molécula de água, como exemplificam as equações químicas a seguir (GRYGLEWICZ, 1999).



Este intermediário instável formado - $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_2\text{Ba}$ - vai liberar íon alcoóxido, desencadeando as etapas sucessivas da reação de transesterificação segundo o mecanismo de catálise básica. Neste processo existem dois inconvenientes: o primeiro é que o bário é altamente tóxico na forma de compostos solúveis, uma vez que permite a absorção pelo trato gastrointestinal, quando ingerido, o que poderia trazer riscos ambientais e o segundo é a baixa solubilidade deste em álcool (GRYGLEWICZ, 1999). Contudo, medidas de segurança mais rigorosas poderiam seguramente amenizar o primeiro inconveniente. Para o segundo inconveniente, as medidas paliativas seriam o emprego de co-solventes eficientes, a ponto de tornar a reação mais efetiva, e assim aumentar os rendimentos.

3.6 Álcoois para a Produção de Biodiesel

Um álcool é uma substância cuja composição é carbono, hidrogênio e oxigênio. Apresenta no mínimo um grupo OH ligado a um carbono saturado. Os alcoóis são substâncias muito importantes para a economia mundial. Podem ser obtidos principalmente de duas fontes: por processos bioquímicos, tendo como exemplo a fermentação de fontes amiláceas (batata-doce, mandioca etc) ou ricas em sacarose (cana de açúcar, beterraba, entre outras). Seus usos variam desde combustíveis até matérias-primas para os diversos tipos de indústrias: farmacêutica, alimentícia e indústria química em geral, para a fabricação de polímeros e outros materiais. A segunda fonte de obtenção seria por via química, tendo como matéria-prima certas frações do petróleo. Obtido através de bioprocessos, o etanol seria uma boa opção do ponto de vista ambiental, já que, por meio da fotossíntese, permitiria o

aproveitamento do gás carbônico produzido pela sua combustão. No Brasil, é o solvente mais comum, obtido da fermentação do caldo da cana-de-açúcar, ao contrário do que ocorre na quase totalidade dos países industrializados, que utilizam etanol puríssimo, obtido por via petroquímica, pela hidratação do etileno. Assim, o produto brasileiro possui uma série de componentes voláteis, subprodutos da fermentação, que lhe dão sabor e aroma, e é utilizado como bebida (cachaça) (MANO et al., 2004).

No processo de obtenção de biodiesel sempre será necessário a utilização de um álcool, sendo que o metanol é o mais utilizado mundialmente, devido principalmente ao menor custo. Nos EUA o metanol chega a ser 50% mais barato que o etanol. No entanto, em algumas regiões, mais notadamente no Brasil, a disponibilidade de matéria-prima e tecnologia permite a produção economicamente viável de etanol por processos fermentativos, resultando em um álcool mais barato que o metanol. Alguns estudos já foram realizados usando vários alcoóis de até 8 carbonos, segundo Darnoko e Cherian (2000, apud KUCEK, 2004), Barnwal e Sharma (2004, apud KUCEK, 2004) como é exemplificado na tabela 5.

Tabela 5. Comparação entre algumas propriedades de álcoois de diferentes massas molares.

	Fórmula	Massa molar (g.mol ⁻¹)	Ponto de ebulição (°C)	Ponto de fusão (°C)	Densidade (g.mL ⁻¹)
Metanol	CH ₃ OH	32,42	65	- 93,9	0,7914
Etanol	C ₂ H ₅ OH	46,069	78,5	- 117,3	0,7893
1-propanol	CH ₂ OH-CH ₂ -CH ₃	60,096	97,4	-126,5	0,8035
2-propanol (iso-propanol)	CH ₃ -CHOH-CH ₃	60,096	82,4	- 89,5	0,7855
1-Butanol (n-butanol)	CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -OH	74,123	117,2	- 89,5	0,8098
2-Butanol	CH ₃ -CHOH-CH ₂ -CH ₃	74,123	99,5	-	0,8080
2-Metil-1-propanol	CH ₂ OH-CH(CH ₃)-CH ₂ -CH ₃	74,123	108	-	0,8018
2-Metil-2-propanol	CH ₃ -COH(CH ₃)-CH ₃	74,123	82,3	25,5	0,7887

Fonte: KNOTHE et al, (2006).

As propriedades destes alcoóis são determinantes das propriedades dos ésteres etílicos formados na transesterificação. Como mostra-se na tabela 5, a massa molar dos alcoóis atingem valores de no máximo 74,123 g.mol⁻¹. Dessa forma, estima-se que não será apropriado um maior valor, uma vez que é diretamente proporcional à temperatura de ebulição do mesmo. Sendo assim, um maior ponto de ebulição torna o reaproveitamento do álcool por destilação do biodiesel um processo de maior custo. A densidade também é um fator importante, que sendo uma função da massa molar e das interações intermoleculares, nota-se pela tabela 5 que varia de no mínimo 0,7855 e no máximo 0,8098g.mL⁻¹, o que tornaria esses álcoois mais apropriados para atender as especificações estabelecidas pelas normas nacionais e internacionais. Também já foi demonstrado que os ésteres derivados destes álcoois oferecem a vantagem de exibir pontos de congelamento inferiores aos observados nos ésteres metílicos correspondentes (KNOTHE, et al 2006).

3.7 Efeito da temperatura sobre a velocidade de uma reação

Até 1889 não havia nenhum indício de que a constante de velocidade k' de uma reação fosse de algum modo variável. A equação de Van' t Hoff para o coeficiente de temperatura da constante de equilíbrio K_c era:

Tendo-se uma reação na forma:



Onde A e B são os reagentes e B e C são os produtos, a sua constante de equilíbrio fica:

$$K_c = \frac{[C].[B]}{[A].[B]} \quad (1)$$

Sendo assim, tem-se a equação de Van' t Hoff:

$$\frac{d \ln K_c}{dT} = \frac{\Delta U}{RT^2} \quad (2)$$

Com a definição de K_c como sendo a relação entre as constantes da reação direta e inversa a partir da lei de velocidade (3 e 4), Arrhenius definiu uma equação

para relacionar a variação da constante de velocidade k' com a temperatura, assim como é demonstrado pelas equações que a seguir (MOORE, 1976).

Sabendo que a lei de velocidade para a equação química acima pode ser descrita pelas equações de velocidade direta e inversa:

Velocidade da reação direta (V_d):

$$V_d = k_d \cdot [C] \cdot [D] \quad (3)$$

Velocidade da reação inversa (V_i):

$$V_i = k_i \cdot [A] \cdot [B] \quad (4)$$

Considerando que:

$$K_c = \frac{k_i}{k_d} \quad (5)$$

$$\frac{d \ln k'}{dT} = \frac{E_a}{RT^2} \quad (6)$$

Resulta na equação a seguir que segundo Atkins (2009), demonstra a grande dependência entre a constante k e a temperatura, sendo que a energia de ativação seria inversamente proporcional a esta constante.

$$k = A e^{-E_a/RT} \quad (7)$$

Onde:

k é a constante de equilíbrio da reação.

A é o fator pré-exponencial.

e número de Euler

E_a energia de ativação

R constante universal dos gases

T é a temperatura do meio reacional

Entretanto, as variáveis da equação 7, só podem ser obtidas experimentalmente. Dessa forma, a relação mais exata entre a constante k e a temperatura dependerá da natureza das espécies químicas envolvidas que constituem reagentes e produtos e das condições físico-químicas do sistema em estudo.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Caracterização Físico-química do óleo bruto e do biodiesel

a) Índice de iodo

A presença de duplas ligações é de grande importância para a qualidade do óleo e também biodiesel uma vez que quanto maior o número de insaturações maior será o seu ponto de congelamento, além de outros parâmetros relacionados. O índice de iodo se refere a uma medida de insaturações (ligações π) presentes em óleos e gorduras, considerado um índice empírico, indicativo do total da insaturação presente. Pode ser expresso em centigramas de iodo absorvido por grama de amostra. A metodologia empregada seguiu-se de acordo com Lima (2005) e Silva (2005) tendo por base a norma AOCS Cd 1-25.

Reagentes:

- Solução padronizada de tiosulfato de sódio $0,05 \text{ mol. L}^{-1}$
- Solução de WIJS: solução de iodo/cloro dissolvido em solução de ácido acético glacial/tetracloro de carbono.
- Solução de amido em meio aquoso 0,5% (m/v).
- Solução de iodeto de potássio a 10% (m/v).
- Tetracloro de carbono 99,8%.

Procedimentos:

Pesa-se uma amostra em um erlenmyer de 250mL e dissolve-se em 15mL de tetracloro de carbono e 25mL de solução de WIJS, sob agitação moderada. A solução é tampada e colocada na obscuridade à temperatura ambiente durante 30 minutos. Em seguida adiciona-se 20mL de solução de iodeto de potássio a 10% e 100mL de água destilada. A amostra é titulada com solução padronizada de tiosulfato de sódio $0,05 \text{ mol. L}^{-1}$ até que a cor amarelo intenso esteja por quase desaparecer, interrompe-se a titulação e a adiciona-se 2mL de solução de amido como indicador, gerando uma cor azul intensa. Reinicia-se a titulação até que a

solução se torne incolor. Sob as mesmas condições o mesmo procedimento é realizado para uma amostra em branco.

Cálculo:

$$\text{Índice de Iodo} = \frac{12,69 \times M \times (V_b - V_a)}{\text{Massa da amostra (g)}} \quad (8)$$

Onde:

V_b = volume gasto na titulação do branco (mL).

V_a = volume gasto na titulação da amostra (mL).

M = Molaridade da solução de tiosulfato de sódio (0,05 mol. L⁻¹).

b) Índice de acidez

Todo óleo ou gordura possui alguma porcentagem de acidez decorrente da hidrólise parcial dos triglicerídeos que gera ácidos graxos livres, seja por um processo natural do metabolismo bioquímico da oleaginosa, seja pelo estado de conservação dessa matéria-prima. Na obtenção do biodiesel via catálise alcalina este índice tende a sofrer uma diminuição, devido à neutralização de uma parte dos ácidos pelo catalisador alcalino. O índice de acidez é o número de miligramas de hidróxido de potássio (KOH) necessário para neutralizar os ácidos graxos livres de um grama de amostra. Esta metodologia foi aplicada de acordo com Moretto e Fett, (1998) e Lima (2005). Convém ressaltar que 1 unidade do índice de acidez (mg da base/grama de amostra) = 0,503 % de AGL (BELLAVÉR ZANOTO, 2004).

Reagentes:

- Mistura de solventes isopropanol/tolueno (50% v/v).
- Solução indicadora de fenolftaleína 1% em isopropanol;
- Solução padronizada de hidróxido de sódio 0,1 mol. L⁻¹

Procedimento:

Inicialmente procede-se a neutralização da mistura de solventes isopropanol/tolueno (50% v/v) titulando-a com a solução de hidróxido de potássio usando fenolftaleína como indicador. Retira-se 125mL dessa mistura e dissolve-se a amostra. O resultado é obtido em mg de KOH por grama de amostra (LIMA, 2005).

Cálculo:

$$\text{Índice de Acidez} = \frac{Vg \times M \times 56,11}{\text{Massa da amostra}(g)} \quad (9)$$

Onde:

Vg = volume gasto na titulação da amostra (mL).

M = Molaridade real da solução de NaOH..

c) Índice de saponificação

O índice de saponificação de um óleo ou gordura é obtido por meio do aquecimento, em solução aquosa, na presença de soda ou potassa, formando glicerol e sais de ácidos graxos. Dessa forma, quanto menor for o peso molecular do ácido graxo predominante, tanto maior será o índice de saponificação, uma vez que este índice está relacionado com a natureza dos ácidos graxos constituintes. Com isso, também se faz importante para demonstrar a presença de triglicerídeos de alta proporção de ácidos graxos de baixo peso molecular, ou vice versa (MORETTO E FETT, 1998).

Reagentes:

- Solução alcoólica de Hidróxido de potássio
- Solução de ácido clorídrico ou sulfúrico 0,5N
- Solução de fenolftaleína a 1% em álcool de 95°GL neutralizado.

Procedimento:

Pesa-se quantitativamente cerca de 3g de amostra em um erlenmyer de 250mL. Em seguida adiciona-se 25mL da solução alcoólica de hidróxido de potássio. Adapta-se a um condensador de refluxo e ferve-se em banho-maria durante 30 minutos. A solução é titulada a quente com solução de ácido clorídrico previamente preparado e padronizado usando a fenolftaleína como indicador. Ao final é realizada uma determinação em branco usando os mesmos passos (LIMA, 2005).

Cálculo:

$$\text{Índice de Saponificação} = \frac{28,05 \times f \times (V_a - V_b)}{\text{Massa da amostra (g)}} \quad (10)$$

Onde:

V_a = volume gasto na titulação do branco (mL).

V_b = volume gasto na titulação da amostra (mL).

f = fator da solução do ácido.

d) Índice de peróxidos

As duplas ligações presentes nos triglicerídeos de óleos vegetais reagem facilmente com o oxigênio do ar formando peróxidos altamente reativos que promovem a rancificação, ou seja, quebra as moléculas maiores formando moléculas menores oxidadas, tais como aldeídos, cetonas e ácidos carboxílicos, as quais promovem a perda de qualidade dos óleos. O índice de peróxidos é indicativo do estado de conservação do óleo. A metodologia usada para este parâmetro seguiu-se de acordo com Moretto e Fett, (1998).

Reagentes:

- Solução ácido acético glacial e clorofórmio (2:3)
- Solução saturada de iodeto de potássio
- Solução de tiosulfato de sódio 0,05 mol. L⁻¹
- Solução de amido a 1%

Procedimento:

Pesa-se quantitativamente 5g de óleo bruto em um erlenmyer de 250mL. Adicionou-se 30mL de uma mistura de ácido acético e clorofórmio (2:3). Em seguida misturou-se a 0,5mL de solução saturada de iodeto de potássio. Após alguns minutos e sob leve agitação essa mistura é titulada usando indicador de amido, com solução de tiosulfato de sódio a 0,05 mol. L⁻¹ (MORETTO e FETT, 1998).

Cálculo:

$$\text{Índice de Peróxidos} = \frac{1000 \times f \times M \times (V_a - V_b)}{\text{Massa da amostra (g)}} \quad (11)$$

*Onde:**V_a = volume gasto na titulação da amostra (mL).**V_b = volume gasto na titulação do branco (mL).**f = fator da solução de tiosulfato de sódio.**M = Molaridade da solução de tiosulfato de sódio (0,05 mol. L⁻¹).***e) Teor de umidade ou voláteis**

Pesa-se 5g da amostra em cadinho de porcelana de 50mL, previamente aquecido e pesado em estufa a 85°C por uma hora. Após resfriada em dessecador até a temperatura ambiente, a amostra é pesada até peso constante (LIMA, 2005).

$$\text{umidade\%} = \frac{100m}{u} \quad (12)$$

*Onde:**m = massa em g de amostra.**u = diferença entre pesos, umidade em gramas.***4.2 Procedimento inicial e geral para determinação do teor de glicerina livre e combinada**

Esta caracterização foi realizada de acordo com Lima (2005) baseando-se no método oficial Ca 14-56 da AOCS, conhecido como Método Iodométrico para a Determinação de Glicerol Livre, Combinado e Total. A amostra inicialmente é saponificada, liberando a glicerina da sua forma de éster. Em seguida a glicerina é separada da fase apolar, por extração com água acidulada. A glicerina é então oxidada com ácido periódico em excesso e em seguida titulada com solução de tiosulfato de sódio.

4.3 Fracionamento da amostra

Em funil de separação é adicionada aproximadamente 3 gramas da amostra, 20mL de água destilada e 0,5mL de ácido sulfúrico (1:4 v/v). Após agitação, a mistura é deixada em repouso até que se defina duas fases: uma de maior volume (fase aquosa) e mais clara e uma parte superior (fase graxa) menos volumosa. Após a separação a fase inferior deverá ser drenada para proceder a determinação de glicerina livre. A parte superior é transferida quantitativamente para um balão de fundo chato para determinação de glicerina combinada.

4.4 Determinação de glicerina livre

Em um erlenmeyer de 250ml adiciona-se 25ml de solução de periodato de sódio 5,5g/L. Após agitar e deixar em repouso por 10 minutos, adiciona-se 4 g de bicarbonato de sódio e 1,5 g de iodeto de potássio, titula-se com solução de arsenito de sódio 0,1N usando solução de amido como indicador.

Cálculo:

$$GL(\%) = \frac{(V_B - V_1) \cdot T \cdot 0,1}{m} \quad (13)$$

Onde:

GL% = Glicerina livre em porcentagem.

V_b = volume de arsenito gasto na titulação do branco (mL).

V₁ = volume de arsenito gasto na titulação da amostra (mL).

T = Título da solução do arsenito de sódio.

m = massa de amostra tomada inicialmente.

4.5 Determinação de glicerina combinada

A metodologia de glicerina combinada adotada neste trabalho seguiu-se de acordo com Lima (2005) que usou a norma AOCS Ca 14-56. Em um balão de fundo chato adiciona-se, juntamente a fase superior, separada no procedimento inicial, 20ml de água destilada, 5 ml de álcool 96°GL, 3ml de hidróxido de sódio a 50%. A

mistura é aquecida sob refluxo, após esfriar é transferida quantitativamente para um balão volumétrico de 250ml de onde será coletada uma alíquota de 50ml. A esta alíquota, é colocada em um funil de separação são adicionados 10 ml de tolueno e duas gotas de azul de bromofenol. Esta é neutralizada usando solução de ácido sulfúrico 1:4 v/v. Após agitação leve e 10 minutos de repouso ocorre a separação de fases. A fase aquosa misturada com 25 ml de solução de periodato de sódio 11g/L, após repouso de 10 minutos, mistura-se com 4g de bicarbonato de sódio e 1,5g de iodeto de potássio. A amostra é titulada com arsenito de sódio 0,1N, usando indicador de amido.

Cálculo:

$$GC\% = \frac{(V_B - V_2) \cdot T \cdot 25}{m \cdot A} \quad (14)$$

Onde:

$GC\%$ = Glicerina combinada em porcentagem.

V_B = volume de arsenito gasto na titulação do branco (mL).

V_2 = volume de arsenito gasto na titulação da amostra (mL)

T = Título da solução de arsenito de sódio.

m = massa da amostra tomada inicialmente

A = Volume de amostra colhida do balão volumétrico.

4.6 Caracterização do biodiesel por Espectroscopia na Região do Infravermelho Próximo (NIR).

O espectro de infravermelho compreende a região entre 700 e 10⁶ nm. É dividido em três faixas: infravermelho distante (FAR – *far infrared*), no qual se encontram as absorções ocasionadas pelos movimentos rotacionais, o infravermelho médio (MIR – *mid infrared*), no qual são observadas principalmente as vibrações fundamentais, e o infravermelho próximo (NIR – *near infrared*), no qual encontra-se preferencialmente as absorções ocasionadas pelos sobretons e pelas combinações das bandas fundamentais (FRANCO, 2008). A tabela 6 apresenta a faixa espectral em comprimento de onda e o correspondente número de onda a cada uma das 3 regiões.

Tabela 6. Faixas espectrais, transições características e suas respectivas regiões no infravermelho.

Região	Transição característica	Comprimento de onda (nm)	Número de onda (cm^{-1})
NIR	Sobretons e combinações	700 – 2500	14300 – 4000
MIR	Vibrações fundamentais	2500 – 5×10^4	4000 – 200
FAR	Rotações	$5 \times 10^4 - 10^6$	200 – 10

Fonte: (FRANCO, 2008).

Como mostra-se na tabela 6 a luz infravermelha próxima se estende em uma faixa de 700 nm - 2.5 μm (14.300 - 4000 cm^{-1}) e tem energia suficiente para excitar sobretons e combinações de vibrações moleculares a altos níveis de energia. Durante uma análise de Infravermelho, uma parte da radiação incidente é refletida e outra absorvida pelos compostos. A medida analítica mais comum no infravermelho se baseia na absorção de radiação (ou da intensidade de radiação transmitida), mas também são comuns análises baseadas nos fenômenos de reflexão como a reflectância total atenuada e a reflectância difusa. A absorção da radiação por parte da amostra é proporcional ao caminho óptico da célula de medida, a concentração da amostra e a uma constante específica denominada absorvidade molar [$\text{L. mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$]. Essa proporcionalidade é expressa pela lei de Lambert-Beer. O espectrômetro de infravermelho próximo utilizado (figura 9) possui faixa espectral entre 1.100 a 2.500nm, monocromador constituído de rede de difração contínua, tendo como fonte de radiação uma lâmpada de tungstênio-halogênio de 55W. Para a aquisição dos espectros foi utilizado o software WPLS 900, também da FEMTO.



Figura 9. Espectrômetro de Infravermelho Próximo NIR 900.

Na região do Infravermelho Próximo, cada composto absorve energia em comprimentos de onda distintos os quais variam em função de sua estrutura química, gerando diferentes espectros. A espectroscopia NIR é aplicável se a amostra contém ligações C-H, N-H, O-H e/ou C=O e se a concentração do analito excede 0,1% da concentração total. Como é mostrado na figura 9, neste trabalho foi utilizado um espectrômetro da marca FEMTO, modelo NIR 900.

A condição para que haja absorção da radiação infravermelha é que uma molécula apresente uma variação no momento de dipolo como consequência do movimento vibracional ou rotacional (figura 10). Isto ocorre em ligações polares tais como O-H carbonilas (C=O) (PASQUINI, 2003).

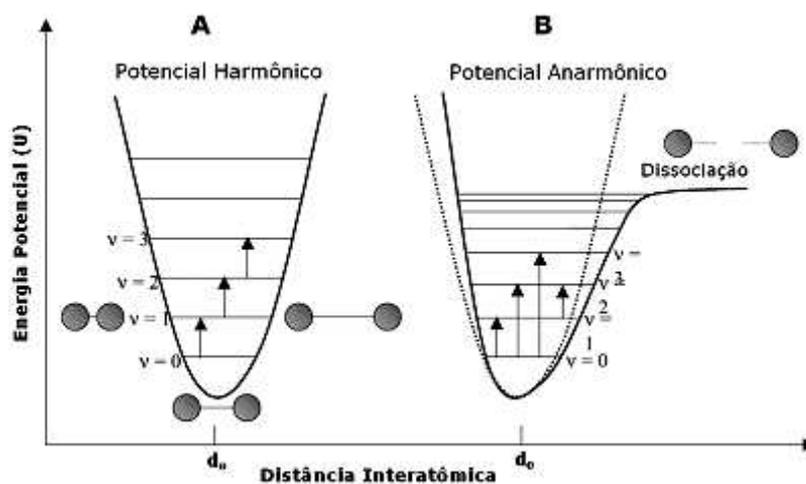


Figura 10. Diferenças entre potencial harmônico e anarmônico.
Fonte: PASQUINI (2003).

De acordo com Pasquini (2003, apud Franco, 2008), quando uma molécula absorve radiação infravermelha, seus átomos vibram com maior amplitude. Esse comportamento é similar ao de um oscilador harmônico em que as bandas observadas no infravermelho são relacionadas a determinados níveis (v) os quais podem variar em uma unidade ($\Delta v = \pm 1$), denominados níveis fundamentais. Pelo modelo do oscilador anarmônico, pode ser demonstrado que, representa aqueles níveis nos quais cada variação é superior a uma unidade ($\Delta v = \pm 2, 3\dots$). Estes são denominados de sobretons, como se observa pela figura 10.

4.7 Estratégias empregadas no monitoramento da reação de transesterificação.

Neste trabalho a glicerina combinada foi quantificada por iodometria durante o transcurso da reação de transesterificação. Uma amostra do biodiesel foi previamente saponificada para liberação de toda a glicerina que se encontrava na forma de glicérides, em seguida, o meio foi acidificado para neutralização completa dos sabões.

A glicerina extraída na fase aquosa foi, então, oxidada com excesso de ácido periódico (H_5IO_6 ou HIO_4). O ácido periódico remanescente foi titulado com uma solução padrão de tiosulfato de sódio. Com isso, observa-se pela figura 11 que moléculas que possuem hidroxilas vicinais, assim como é o caso da glicerina, reagem com o iodo, proveniente do ácido periódico, formando um intermediário e em seguida aldeídos, cetonas ou ácido carboxílicos e ácido iódico (HIO_3).

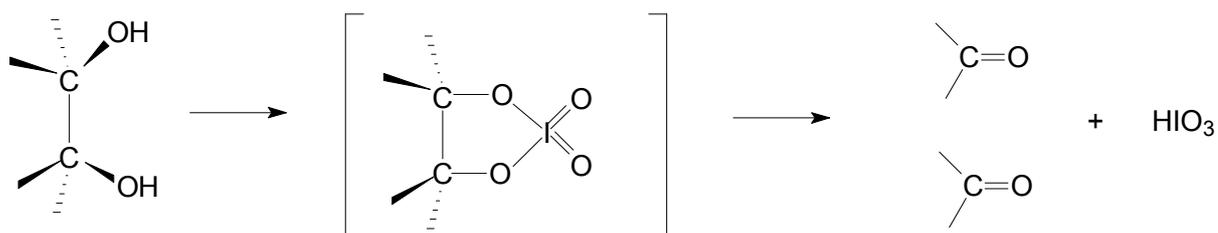
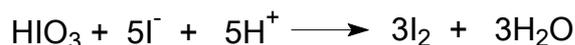


Figura 11. Reação seletiva de hidroxilas vicinais com ácido periódico (H_5IO_6 ou HIO_4).

A reação é dita seletiva porque pode formar tipos diferentes de aldeídos e/ou ácidos carboxílicos e até mesmo cetonas, dependendo do tamanho e do tipo da cadeia carbônica (normal ou ramificada) onde se localizam as hidroxilas vicinais. No caso da glicerina há a formação de ácido fórmico e acetaldeído como mostra a equação a seguir:



Em seguida, o ácido iódico (HIO_3) proveniente da oxidação da glicerina reage com iodeto para formar iodo (I_2).



A determinação de iodo formado ocorre pela clássica reação com tiosulfato, com determinação titulométrica usando indicador de amido.



Para o óleo bruto a glicerina combinada corresponde à soma das concentrações de monoglicérides, diglicérides e triglicérides, de acordo com a equação química a seguir:

$$\text{GC}_{\text{óleo bruto}} = \text{MG} + \text{DG} + \text{TG} \quad (15)$$

Observando a figura 12, nota-se que DG e MG são valores baixos e não afetam significativamente a concentração dos ésteres formados durante o transcurso da reação. Quanto à concentração de triglicérides, este é bem alto nos primeiros minutos e diminui consideravelmente em seguida, sendo assim:

$$\text{GC}_{\text{biodiesel}} = \text{MG} + \text{DG} + \text{TG (decrece com o tempo)} \quad (16)$$

Sabendo que essa diminuição de MG, DG e TG em função do tempo se dá em decorrência da transformação destes em ésteres etílicos, enquanto a concentração de MG, DG e TG diminui a concentração de ésteres etílicos aumenta proporcionalmente, sendo assim é possível estimar a conversão de ésteres etílicos formados durante o transcurso da reação usando a fórmula a seguir:

$$(\text{GC}_{\text{óleo bruto}} - \text{GC}_{\text{bio}}) \times 10 = \text{R}'\text{CO}_2\text{R}_{\text{rend bio}} (\%) \quad (17)$$

Onde, a diferença entre o que se tinha antes em termos de glicerina combinada e o que se passou a ter em glicerina combinada no momento da conversão fornece um valor estimado, do rendimento em biodiesel (ésteres etílicos).

A figura 12 representa a variação da concentração dos principais frações que fazem parte dos produtos e reagentes durante a reação de transesterificação, em que FAME é a sigla que representa os ésteres metílicos (biodiesel).

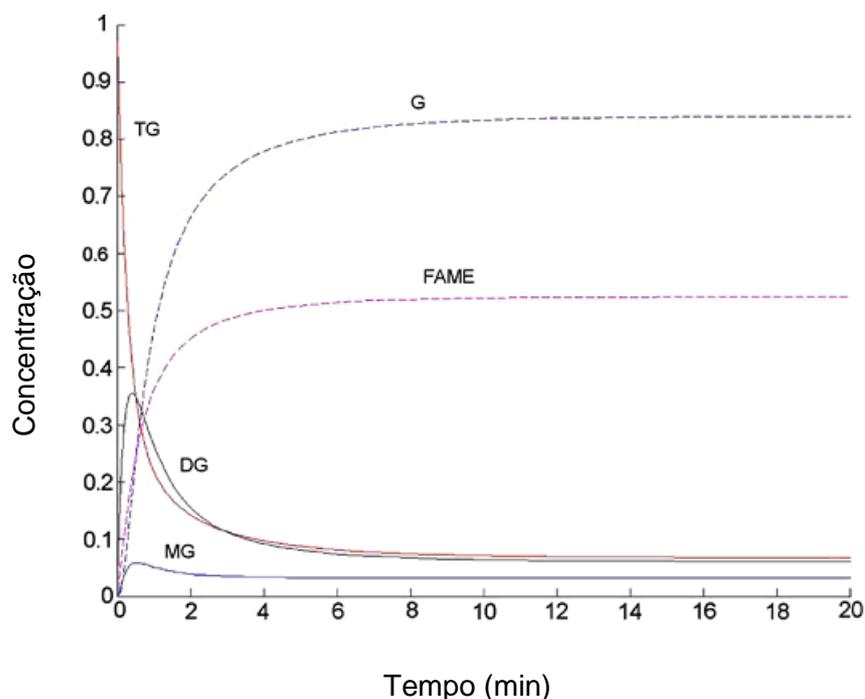


Figura 12. Variação da concentração dos componentes presentes durante a reação de transesterificação. Fonte: (ELLIS et al, 2008), com adaptações.

Durante a reação de transesterificação o teor de glicerina combinada é inversamente proporcional à produção de biodiesel. Assim, a medida em que se aumenta o teor de ésteres, diminui o teor de glicerina combinada.

A figura 13 representa o reator utilizado neste trabalho. Constituiu-se de um balão de vidro de três bocas, onde na primeira (da esquerda para a direita) foi acoplado um termômetro, na segunda o condensador de *Allihn* e na terceira uma saída para o monitoramento.



Figura 13. Reator usado para as reações de transesterificação.

O controle de temperatura foi cuidadosamente efetuado usando-se o termostato da chapa de aquecimento e observando-se a temperatura no termômetro. O condensador foi utilizado para que não houvesse perdas significativas de massa durante o processo, especialmente de etanol, devido ao aquecimento. A saída para o monitoramento se fez necessária para adição do óleo de pinhão manso após a reação da base com o álcool, para a retirada de amostras para análise e também para adição do ácido clorídrico concentrado com o intuito de paralisar a reação.

4.8 Tratamento estatístico e aplicação do método dos mínimos quadrados linear e não linear.

Para analisar os efeitos de dois ou mais tipos de tratamento no mesmo experimento, os tipos de tratamento são referidos como fatores e o experimento é chamado fatorial (VIEIRA, 1999). Na primeira parte deste estudo foram considerados dois fatores: temperatura e concentração do catalisador (variáveis independentes). As diferentes categorias de um fator são chamadas de níveis, sendo assim os níveis do fator “temperatura” são: 30, 50 e 70°C. Já os níveis do fator concentração do catalisador são: 0,5; 1,0; 1,5 e 2,0% (m/v). Sendo assim, este experimento fatorial é do tipo 3 x 4.

Segundo PIGHINELLI (2007) a base do teste F consiste em verificar se existe relação entre as variáveis independentes e as respostas do planejamento. Quando não existe correlação entre as variáveis independentes e as respostas, pode-se demonstrar que a razão entre as médias quadráticas da regressão e do resíduo (MQ_R/MQ_r) segue uma distribuição F (hipótese nula). Por outro lado, caso a razão MQ_R/MQ_r seja maior que o valor de F tabelado, pode-se dizer que a equação de regressão é estatisticamente significativa e que os dados experimentais podem ser bem representados pelo modelo obtido (SILVA N. L., 2006). Bassanezi (2004) define o método dos mínimos quadrados como sendo uma forma de minimizar a soma dos desvios (S) entre os valores observados e os valores ajustados, ou seja, minimizar o valor de S, que pode descrito pela equação a seguir:

$$S = \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y}_i)^2 = \sum_{i=1}^n [f(\bar{x}_i; a_1, \dots, a_k) - \bar{y}_i]^2 \quad (18)$$

Onde:

a_j ($j = 1, \dots, k$) são os parâmetros

\bar{y}_i valores observados

$f(\bar{x}_i; a_1, \dots, a_k)$ valores ajustados

Ainda segundo Barssanezi (2004), a verificação da existência e do grau de relação entre as variáveis é determinado pelo coeficiente de correlação de Pearson (r). Sendo que, o intervalo de variação de r é dado por: $-1 \leq r \leq 1$

Dessa forma, quanto mais próximo de ± 1 , mais forte será a correlação. Se r for igual a zero não haverá nenhuma correlação. Se $r = \pm 1$, então a correlação é perfeita. É comum usar o quadrado de r representado por R^2 , mais conhecido como coeficiente de determinação ou de explicação, para exprimir valores mais precisos. De acordo com Smyth (2002), o coeficiente de determinação também vale para a regressão não linear e seu objetivo é minimizar a soma dos resíduos quadráticos.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Caracterização Físico-química do óleo bruto e do biodiesel

O pinhão-mansão é uma oleaginosa ainda pouco estudada, não possui uma legislação específica que determina valores máximos para seus parâmetros de qualidade. No entanto, uma vez que possui grande potencial, vale comparar os resultados destes não somente para com dados de estudos realizados com esta planta, mas também com resultados de outros óleos mais comuns, como o de soja por exemplo. Convém também ressaltar que os dados obtidos nestes trabalhos são referentes ao óleo de pinhão-mansão fornecido pela Companhia Produtora de Biodiesel do Tocantins – Biotins Energia, cujas sementes foram colhidas no Estado do Tocantins. Assim como é descrito na literatura (Brandão et al, 2006; Penha et al., 2007; Moura et al., 2007; Oliveira et al., 2007; Zagonel et al., 2000; Silva et al., 2005), todas as análises foram feitas em triplicada, considerando-se o valor médio como resultado final.

Tabela 7. Resultados experimentais das análises físico-químicas realizadas para o óleo bruto e para o biodiesel de pinhão-mansão.

Parâmetros analisados	ÓLEO BRUTO		BIODIESEL OBTIDO		
	Valor obtido	Limite	Valor obtido Ba(OH) ₂	Valor obtido KOH	Limite
Índice de iodo g/100g	8,306	18 ¹	3,44	3,22	Anotar ¹
Índice de acidez mgKOH/g	4,49	4,0 ³	0,196	0,182	0,50 ¹
Índice de peróxido mEq de O₂/kg	9,76	15 ² (para óleos refinados)	-	-	-
Índice de saponificação mgKOH/g	182	-	-	-	-
umidade e matérias voláteis mg/kg (ppm)¹	0,875%	-	0,199%	0,185%	0,05% 500 ¹
Glicerina livre % (biodiesel lavado)	-	-	1,367 x 10 ⁻¹	1,232 x 10 ⁻¹	0,02 ⁴
Glicerina combinada %	9,873	-	-	-	-

¹ Limites para biodiesel de acordo com a resolução ANP Nº 7, DE 19.3.2008 - DOU 20.3.2008.

² Limites para óleo bruto de acordo com a portaria Nº 49, de 22 de dezembro de 2006 do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento.

³ Limites para óleo bruto, Agência Nacional de Vigilância Sanitária – Ministério da Saúde. Resolução RDC n. 270, de 22 de setembro de 2005

⁴ Limites para biodiesel Resolução ANP n 42 de 2004.

De acordo com a tabela 7, os valores de glicerina livre para as amostras de biodiesel analisadas ($1,232 \times 10^{-1}\%$ para a reação de transesterificação otimizada usando 1% de hidróxido de potássio, 60 minutos de tempo de reação e temperatura de 50°C e $1,367 \times 10^{-1}\%$ de glicerina livre para a reação de transesterificação otimizada usando 1,5% de hidróxido de bário a 70°C em 90 minutos de reação), foram aproximadamente dez vezes maiores que o limite estabelecido pela ANP (0,02). Demonstraram que a lavagem dos ésteres etílicos foi eficiente no que se refere à retirada de glicerina.

a) Índice de Iodo

Foram realizadas análises de índice de iodo do óleo bruto e do biodiesel obtido, cujos valores não foram muito distantes, uma vez que na reação de transesterificação praticamente não há quebra de duplas ligações. De acordo com Anvisa, (2005) a legislação brasileira estabelece valores máximos de 12 a 18 g de iodo por 100g de óleo bruto no que se refere ao índice de iodo. Dessa forma, o resultado obtido de 8,306g de iodo por 100g de óleo bruto foi inferior a esse limite.

b) Índice de Acidez

De acordo com a Agência Nacional de Vigilância Sanitária, resolução RDC nº 270, de 22 de setembro de 2005 estabelece um valor máximo de índice de acidez de 4,0 mg de KOH/g de óleo refinado. Um valor de $4,49 \pm 0,1225$ mg de KOH/g foi obtido, mostrando um pouco acima do limite determinado pela norma. Este não é um valor adequado para transformação do óleo em biodiesel, visto que um excesso de ácidos graxos livres, quando se usa hidróxidos como catalisador, levaria a reações de saponificação competindo com a reação de transesterificação. Para o biodiesel, após a reação de transesterificação, os agentes alcalinos hidróxido de potássio (KOH) e hidróxido de bário ($\text{Ba}(\text{OH})_2$) promoveram a neutralização de parte da acidez presente no óleo vegetal, obtendo-se um valor de 0,182mg de KOH/g para o primeiro e 0,196mg de KOH/g para o segundo, ficando abaixo do limite estabelecido com a Resolução ANP Nº 7, DE 19 de março de 2008.

c) Índice de Saponificação

O alto índice de saponificação encontrado para o óleo de Pinhão-Manso mostra que este óleo possui alto teor em material saponificável. A diferença entre o índice de saponificação e o índice de acidez resulta no índice de éster, que é definido como sendo a quantidade de triglicerídeos presentes na amostra.

Tabela 8. Resultados experimentais para índice de éster.

Índice de saponificação	Índice de acidez (mg KOH/g)	Índice de éster (mg KOH/g)	% Éster
182	4,49	177,51	97,53

O resultado mostrou considerável teor de ésteres, no entanto, comparando-se com outros óleos como o de soja e de milho, com índice de éster acima de 99%, o resultado de 97,53% para índice de éster foi significativamente menor. A qualidade do biodiesel está diretamente ligada ao seu teor de ésteres. Apesar da norma ASTM D 6751-02 não definir um valor para o teor de ésteres no biodiesel, as normas europeia EN14214 e brasileira (ANP) definem a quantidade mínima de ésteres em 96,5% (m/m) no óleo bruto.

d) Índice de Peróxidos

O índice de peróxidos está relacionado ao estado de conservação do óleo. Neste trabalho o índice de peróxido analisado para o óleo de pinhão manso alcançou um valor médio de 9,76 mEq de O₂/kg de óleo. Sendo assim, está abaixo do limite determinado pela Portaria N° 49 do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA) que é de 15 mEq de O₂/kg de óleo (MAPA, 2006).

e) Teor de umidade ou voláteis

Quanto menor for a presença de água no meio, menor será a formação de reações de saponificação. A presença de água além de promover a formação de sabões, reduz a alcalinidade do catalisador e resulta numa menor solubilidade do óleo na fase alcoólica, com conseqüente queda no rendimento em ésteres etílicos.

Os valores encontrados para teor de umidade foram relativamente baixos, resultando no valor médio de 0,199% para o óleo bruto e 0,185% para o biodiesel. Deve-se também salientar que o método utilizado para a determinação do teor umidade também considera alguns materiais voláteis como o etanol e outros compostos de menor peso molecular, resultado da oxidação parcial do óleo bruto e do biodiesel. Provavelmente, em razão disso, estes valores estiveram acima do valor limite definido pela resolução ANP Nº 7, de 19.3.2008, o que, no entanto não impossibilita a reação de transesterificação, mas pode reduzir a porcentagem de conversão.

5.2 Caracterização do Biodiesel por Espectroscopia na Região do Infravermelho Próximo (NIR).

A tabela 9 apresenta as bandas de absorção obtidas dos espectros de infravermelho próximo (NIR) das amostras do diesel B2, adquirido em posto de gasolina da capital e biodiesel de pinhão-mansão produzido neste experimento em condições otimizadas: teor de KOH: 1,0%, tempo de 60 minutos, temperatura de 50°C.

Tabela 9. Intensidades de reflexão (%).

Banda (nm)	Número de onda (cm ⁻¹)	Reflexão %R
2300 a 2100	4348 a 4762	~4,0
1720 a 1660	5814 a 6024	~1,6
1450 a 1350	6897 a 7407	~3,2
1250 a 1150	8000 a 8696	~1,8

Observando-se a tabela 9 observa-se baixos valores de reflexão (1,6) em 5814 e 6024 cm⁻¹ até 4000 cm⁻¹, quando a curva demonstra uma propensão à subida. Os espectros de Infravermelho representados pelas figuras 14 e 15, de acordo com Franco (2008), quando se tem uma mistura de duas ou mais substâncias sem que seja observada interação entre elas e o espectro de absorção resultante é a soma dos espectros individuais das substâncias puras, este efeito é chamado de aditividade da Lei de Beer. Isso explicaria a depressão apresentada em ambos os espectros entre 4.000nm e 5.882cm⁻¹.

Considerando-se que as regiões de baixa reflexão correspondem a uma alta absorbância, na interpretação dos espectros, foram feitas as seguintes propostas de atribuições: na região compreendida entre 4348 e 4762 cm^{-1} tem-se a influencia das bandas de deformação axial do grupo CH_2 em 4351 cm^{-1} e 4530 cm^{-1} , as quais podem ser atribuídas ao CH_2 do grupo terminal de éster etílico ou de carbonos secundários de hidrocarbonetos alifáticos do diesel. Complementando as informações dessas bandas, em 4448 cm^{-1} apresenta-se a banda de combinação de grupos CH_2 e C—H . Finalmente em 4680 cm^{-1} apresenta-se a deformação axial do grupo C=C , resultado da insaturação presente em ésteres alquílicos e alguns hidrocarbonetos do diesel. Na região entre 5814 e 6024 cm^{-1} tem-se a influencia da banda de sobretom da deformação axial em 5986 cm^{-1} atribuído ao grupo C—H . Pode haver leve influencia do sinal em 5886 cm^{-1} de deformação axial de grupo C—H de aromáticos, naturalmente presente no diesel. Em 6024 cm^{-1} apresenta-se o sobretom da vibração de deformação axial da ligação C—O—C de ésteres.

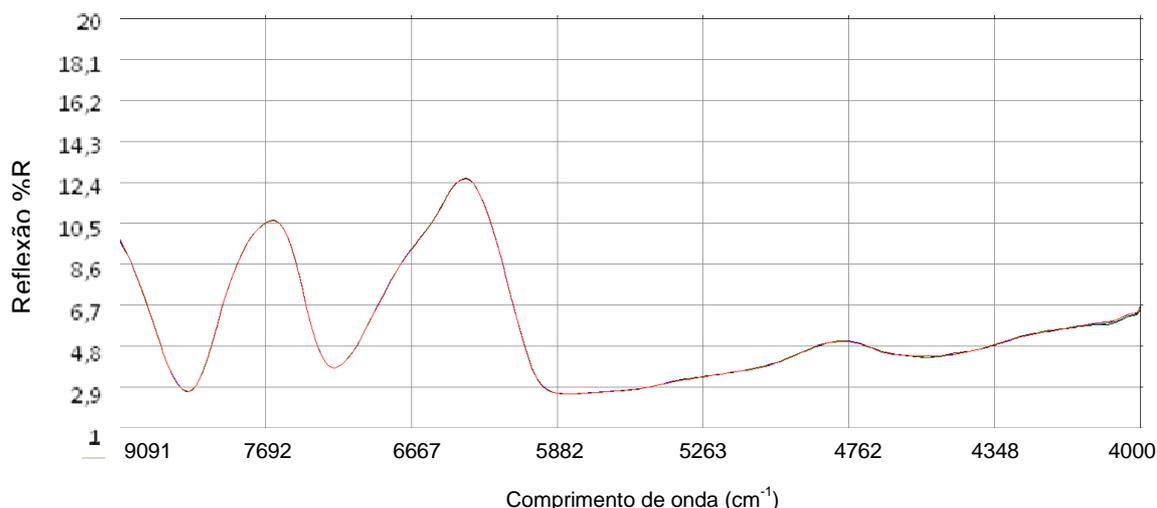


Figura 14. Espectro de infravermelho próximo de diesel B2, adquirido em posto de gasolina da capital.

A espectroscopia de infravermelho próximo (NIR) foi investigada para monitorar a reação de transesterificação, usando sonda de fibra ótica, por Knothe (1999, apud KNOTHE et al., 2006) para controle de qualidade de biodiesel metílico.

A base para a quantificação foi a diferença nos espectros de NIR nas regiões de 6005 e 4425-4430 cm^{-1} , onde os ésteres metílicos, assim como ésteres etílicos, apresentam picos, enquanto os triacilgliceróis exibem apenas ombros. Sabe-se ainda que o emprego da absorção em 6005 cm^{-1} exibiu melhores resultados

quantitativos. No entanto, não foi possível, observar estas diferenças entre os espectros de biodiesel de pinhão manso e diesel B2, como mostra-se nas figuras 14 e 15.

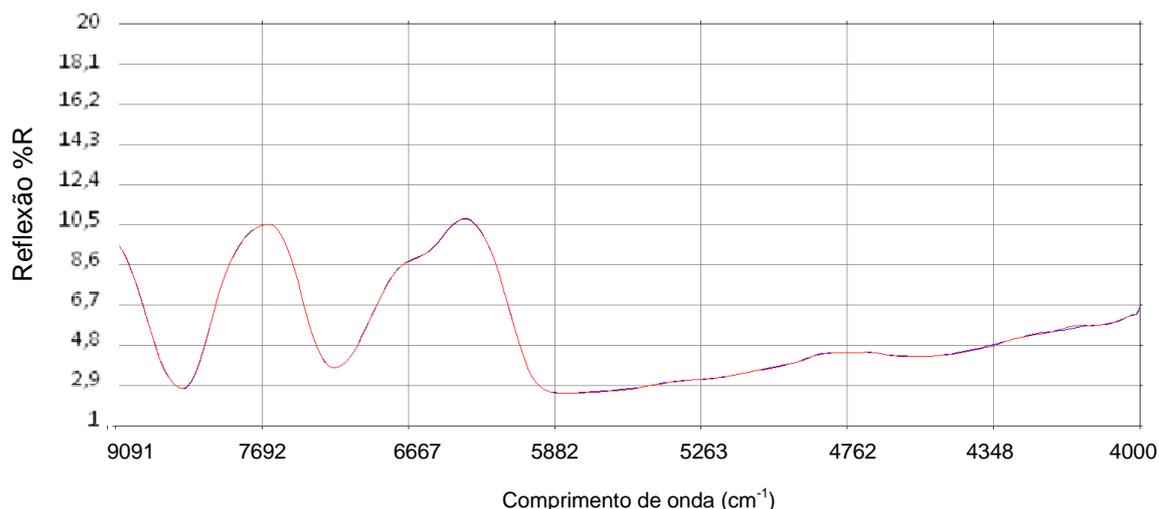


Figura 15. Espectro de Infravermelho próximo de biodiesel etílico de pinhão-manso.

Tendo em vista a boa semelhança entre os espectros de Infravermelho Próximo (NIR) de biodiesel etílico de pinhão manso e diesel B2 nas figuras 14 e 15, é interessante propor pesquisas usando amostras padrões de diesel com diferentes teores de biodiesel (diesel puro, B2, B5, B10, B20, B30, B50, B70 e B100) com o objetivo de desenvolver metodologias de determinação do teor de biodiesel em diesel usando NIR. Dessa forma, não foi possível determinar com estes resultados o teor de biodiesel no diesel analisado, uma vez que este trabalho apenas comparou os espectros de duas amostras.

5.3 Estratégias empregadas no monitoramento da reação de transesterificação

Optou-se por executar as reações de transesterificação em uma única etapa reacional com o objetivo de simplificar a parte experimental e assim estudá-la para uso em reator do tipo batelada, comumente denominado de *Batch reactor* para os tempos de reação determinados no planejamento experimental. Portanto, sabe-se que, com certeza, rendimentos maiores poderiam ser obtidos se houvesse o emprego de uma segunda etapa reacional, com a lavagem dos ésteres obtidos e adição de mais álcool e catalisadores. Em face disto para a determinação do

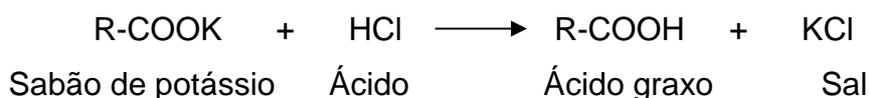
rendimento foram empregados exaustivas lavagens, adsorção e filtração sucessivas para assegurar a eliminação de sabões, catalisador residual e glicerol livre.

5.4 Estratégia empregada para a indução da separação de fases e purificação do biodiesel obtido

A separação de fases, ao término da reação de transesterificação, é a primeira etapa da purificação do biodiesel produzido. Como o óleo de pinhão manso empregado neste experimento não foi degomado antes da reação, é natural que as gomas (impurezas) sejam separadas na etapa da indução da separação de fases, após a reação. Este procedimento removeu boa parte das impurezas que estavam presentes no biodiesel de pinhão manso, tais como: glicerina, compostos orgânicos voláteis, fosfatídeos, pigmentos e traços de metais. Entretanto, é bom salientar, que nem todas as impurezas são indesejáveis. Os carotenóides e tocoferóis são componentes nutricionalmente importantes e melhoram também a estabilidade oxidativa do óleo. Portanto, sua presença é altamente desejável. No entanto, a extração destes compostos, pelo menos em parte não pode ser evitada.

Ao término do tempo empregado em cada reação foi adicionado 3 gotas de ácido clorídrico concentrado, com o objetivo de paralisar a reação. Este procedimento, além de neutralizar o caráter básico do meio, auxilia na separação de fases, sendo também empregado em algumas metodologias de degomagem, fazendo com que as gomas (fosfatídeos) sejam separadas na fase aquosa (MORETTO e FETT, 1998).

Segundo Knothe et al., (2006) o ácido adicionado ao produto também quebra qualquer quantidade de sabão que tenha se formado durante a reação, sendo assim, sabões reagirão com o ácido clorídrico para formar sais solúveis na fase aquosa e ácidos graxos livres (AGL) juntamente com o biodiesel, de acordo com a equação a seguir:



A paralisação da reação foi conferida pela medição do pH usando papel indicador universal, resultando em aproximadamente 7,0. Logo após este

procedimento foi executada a lavagem do biodiesel obtido com solução de ácido fosfórico a 20%, por três vezes consecutivas em porções de 100mL, com objetivo de remover gomas e outras impurezas, além de assegurar a paralisação da reação. Em seguida foi executada a lavagem com solução saturada de cloreto de sódio por três vezes consecutivas em porções de 100mL. A presença do cloreto de sódio em elevada concentração serviu para quebrar possíveis emulsões advindas da presença de etanol, facilitando a sua separação do biodiesel.

De acordo com Rinaldi (2007), a desestabilização da emulsão causada pela presença da solução salina ocorre devido à competição de íon sódio e cloro, pela água de hidratação da cabeça polar do surfactante, o que desestabiliza energeticamente a emulsão, favorecendo a coalescência da fase de óleo dispersa. A adição de um eletrólito diminui a solubilidade de sabões em soluções aquosas; este fenômeno é comumente conhecido como "*salting-out*" (IUPAC, 1993). Na produção de biodiesel, substâncias como sais de ácidos graxos (sabões), mono- e diglicerídeos e fosfolípídeos podem atuar como surfactantes, o que resulta em problemas como o maior tempo de espera para a separação de fases. Para garantir a retirada de impurezas, inclusive dos íons sódio e potássio (Na^+ e K^+ , respectivamente) também foi utilizada a lavagem com água a 80°C, por três vezes consecutivas em porções de 100mL. Na fase final de purificação, após o procedimento de evaporação de água usando aquecimento do biodiesel em chapa magnética a 85°C por uma hora sob agitação constante, o produto foi então submetido à exaustiva filtração à vácuo usando sulfato de sódio anidro e sulfato de magnésio anidro para adsorção de água.

5.5 Experimento fatorial: Rendimento em função da temperatura e da percentagem de catalisador – Hidróxido de potássio (KOH).

Neste experimento foi realizado um planejamento fatorial da reação de transesterificação usando KOH 99,5% (VETEC) como catalisador em diferentes teores e temperaturas. Foi fixado um volume de óleo de pinhão manso de 100mL e um excesso de 80mL de etanol anidro 99,8% (VETEC), seguindo uma proporção molar óleo/álcool aproximada 1:12, considerando sua composição rica em ácidos oléico e linoleico. A reação foi paralisada a 60 minutos usando 3 gotas de ácido

clorídrico concentrado (HCl 97 - 98% - SYNTH) e submetendo o sistema a resfriamento, retirando-se o balão de reação do contato com a chapa magnética.

Usando-se os dados da tabela 10 e com o auxílio do programa Origin 6.0 foi possível plotar os gráficos de teor de catalisador em função do rendimento, testados nas diferentes temperaturas e teores de catalisador em função da conversão (%). Com isso, buscou-se ajustar as curvas obtidas a uma equação que mais pudesse se aproximar dos resultados experimentais, avaliando-se e comparando-se, para isso, o coeficiente de determinação das mesmas.

A tabela 10 mostra os resultados experimentais para três temperaturas distintas testadas: 30, 50 e 70°C, variando-se o teor de catalisador KOH em 0,5; 1,0; 1,5 e 2,0% (m/v), em um tempo de reação de 60 minutos. Este tempo é justificado uma vez que é considerado usual para as Usinas de biodiesel, representando um período satisfatório para execução de uma batelada (KNOTHE et al., 2006).

Tabela 10. Resultados experimentais de conversão *versus* temperatura.

% KOH	Conversão (%)			
	70°C			
	R ₁	R ₂	R ₃	Média
0,5	55,65	52,35	44,98	50,99
1,0	76,21	78,66	69,97	74,94
1,5	67,34	62,32	62,14	63,93
2,0	50,12	46,45	54,15	50,24
	50°C			
	R ₁	R ₂	R ₃	Média
0,5	58,99	60,35	60,02	59,78
1,0	75,47	80,25	77,99	77,90
1,5	69,98	71,11	62,35	67,81
2,0	52,13	56,49	59,96	56,19
	30 °C			
	R ₁	R ₂	R ₃	Média
0,5	60,45	59,29	60,34	60,02
1,0	70,02	69,80	68,76	69,52
1,5	59,87	58,79	60,01	59,55
2,0	50,03	50,21	52,02	50,75

A tabela 10 foi obtida a partir do monitoramento da reação de transesterificação pelo Método Iodométrico de determinação de glicerina combinada ao final de cada batelada, após a neutralização com ácido clorídrico. Os valores de conversão (%) foram calculados usando-se a equação 17 (página 54), em que os valores são convertidos e estimados para teor de ésteres etílicos.

Observando-se o gráfico 1 a seguir é possível notar que a reação de transesterificação apresentou melhores rendimentos na temperatura de 50°C. Na temperatura de 30°C houveram rendimentos maiores que em 70°C.

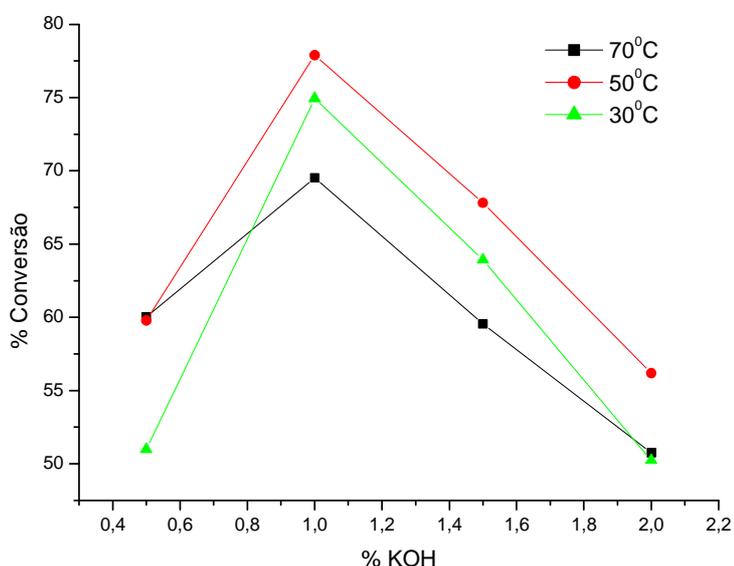


Gráfico 1. Comparação entre os resultados experimentais de conversão (%) em biodiesel em diferentes temperaturas.

No entanto, observa-se que ao usar 0,5% de KOH os resultados foram coincidentes em 50 e 70°C. O mesmo ocorreu para 2,0% de KOH em 30 e 50°C. Este comportamento das curvas demonstrou que provavelmente maiores concentrações de KOH exigiriam maiores temperaturas e o mesmo ocorreria para menores teores de catalisador. Sendo assim, a concentração desse catalisador não poderia ser nem muito grande e nem muito pequena, mas dentro de uma faixa média próxima de 1%. Pelo gráfico 1 observa-se que as concentrações de 1% e 1,5% de KOH apresentaram melhores rendimentos na temperatura de 50°C, provavelmente isso foi devido ao fato de que as reações de hidrólise e saponificação são mais dependentes da temperatura, dessa forma temperaturas mais altas

reduzem drasticamente o rendimento em biodiesel, gerando uma competição desfavorável na produção de ésteres alquílicos. Já as temperaturas mais baixas, próximas de 30°C, não forneceriam energia de ativação suficiente para a transestrificação. Foi realizado o cálculo da regressão não linear usando o programa Origin 6.0 obtendo-se uma gaussiana, a qual pode ser representada pela equação a seguir:

$$y = Ae^{-\frac{1}{2s^2}(x-x_0)^2} \quad (16)$$

Onde:

A altura,

x₀ posição do máximo (centro da Gaussiana)

s largura

De acordo com o gráfico 2, representado a seguir, os resultados referentes à temperatura de 30°C tiveram valores mais próximos.

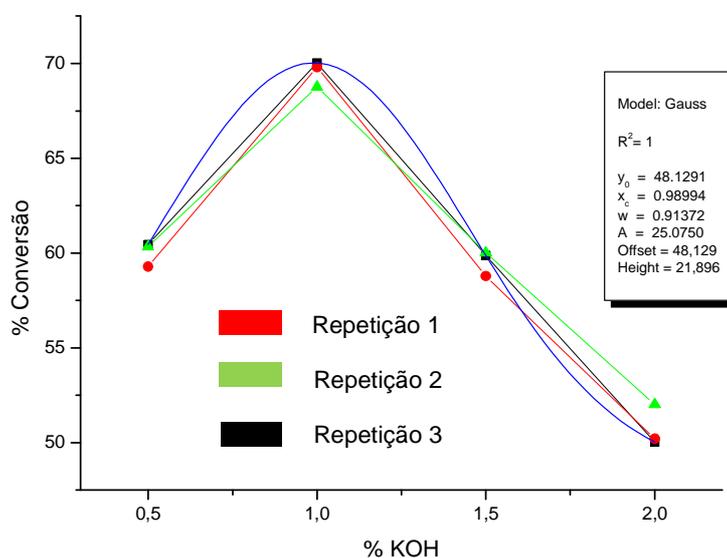


Gráfico 2. Gaussiana para o experimento na temperatura de 30°C.

Os gráficos 2, 3 e 4 foram plotados usando-se as três repetições (R1, R2, R3) de cada experimento em que foram variadas as temperaturas. Isso permitiu realizar uma análise mais detalhada dos resultados experimentais.

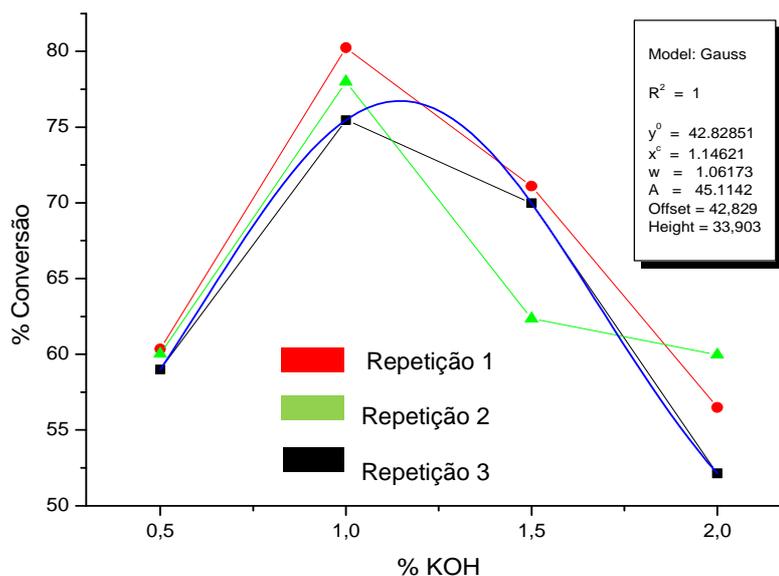


Gráfico 3. Gaussiana para o experimento na temperatura de 50°C.

Tendo por base o gráfico 3 foi possível constatar uma maior discrepância entre os resultados bem provavelmente provocados por possíveis erros experimentais inerentes ao Método Iodométrico de determinação de glicerina combinada.

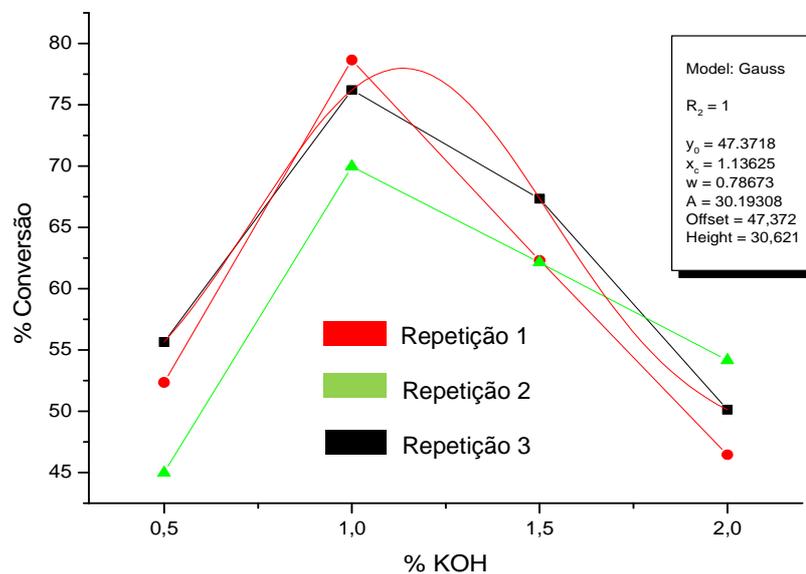


Gráfico 4. Gaussiana para o experimento conversão *versus* catalisador à temperatura de 70°C.

O gráfico 4 apresenta consideráveis diferenças entre os valores de conversão (%), principalmente entre 0,5 e 1,0% de KOH. No entanto, também são considerados previsíveis mas são satisfatórios devido ao uso de um método

clássico. A análise quadrática, representada pelos gráficos 5, 6 e 7, também foi considerada para efeito de comparação com as curvas gaussianas, já que os modelos representam apenas previsões e se ajustam de maneira distinta para os resultados experimentais. Neste caso foi possível calcular o valor máximo de y que representa a conversão em %. Observa-se pelo gráfico 5 que para os valores de 1 e 1,5% de KOH, a discrepância em relação à curva de ajuste foi maior, o que indicaria que o ajuste não foi perfeito nestes pontos. A equação de segundo grau que foi ajustada às curvas representadas no gráfico 5 é $y = 46,1825 + 40,243x - 19,41x^2$ tendo como valor máximo $y = 70,07\%$ usando 1% de KOH.

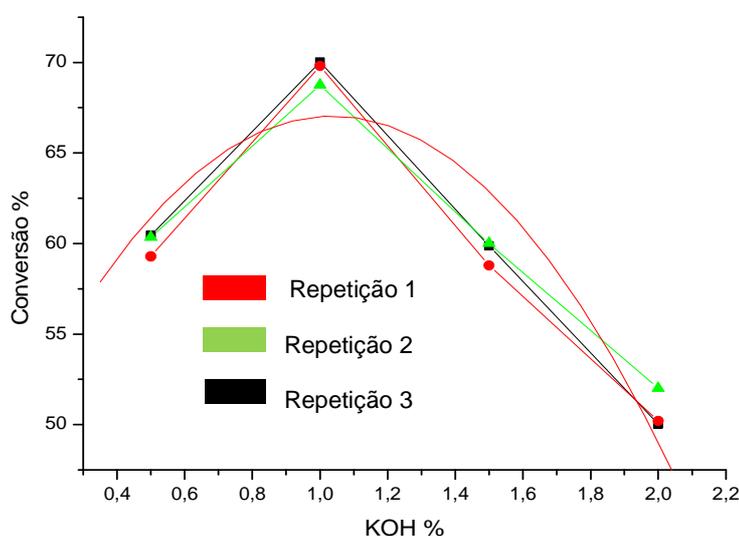


Gráfico 5. Quadrática para o experimento na temperatura 30°C.

A equação de segundo grau que foi ajustada às curvas representadas no gráfico 6 é $y = 27,7475 + 80,611x - 34,33x^2$ tendo como valor máximo $y = 76,88\%$ usando 1% de KOH.

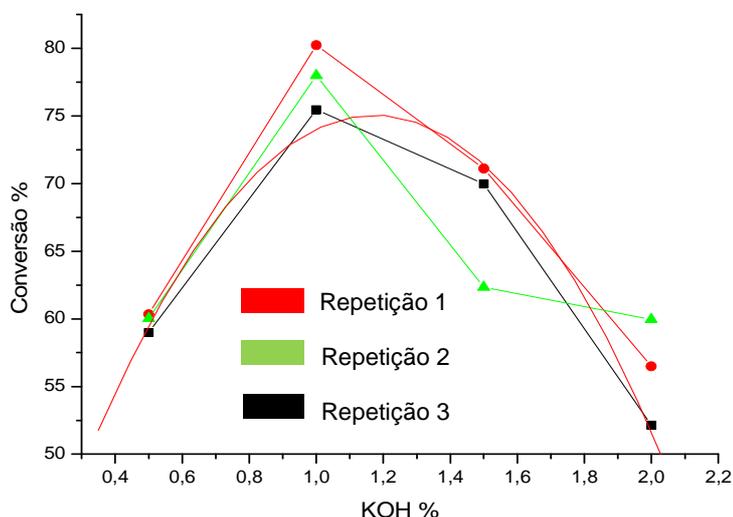


Gráfico 6. Quadrática para o experimento na temperatura de 50°C.

A equação de segundo grau que foi ajustada às curvas representadas no gráfico 7 é: $y = 21,47 + 89,358x - 37,78x^2$ tendo como valor máximo $y = 77,93\%$ usando 1% de KOH.

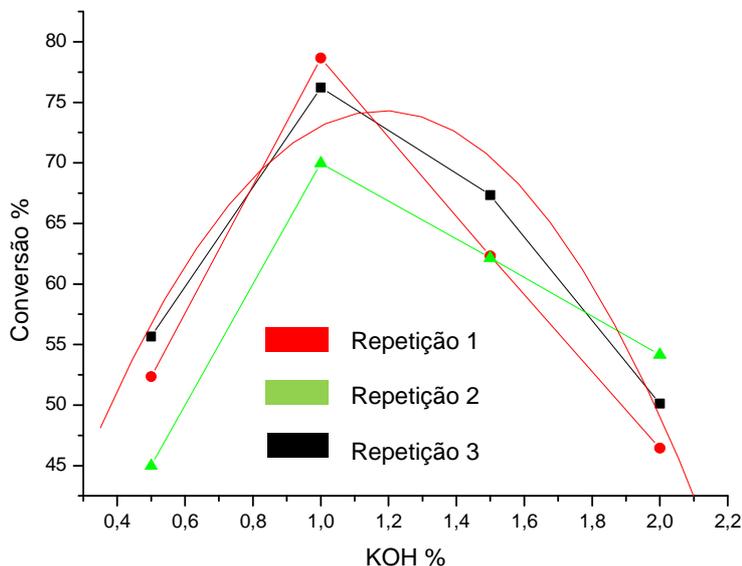


Gráfico 7. Quadrática para o experimento na temperatura de 70°C.

A tabela 11 a seguir resume os resultados das regressões, mostrando que o modelo gaussiano foi o que melhor se ajustou para todas as temperaturas estudadas (30, 50 e 70°C) nos experimentos de conversão *versus* catalisador, apresentando coeficiente de determinação igual a 1.

Observa-se ainda na tabela 11 que o modelo quadrático para a temperatura de 50°C apresentou melhor ajuste, uma vez que possui maior coeficiente de determinação entre os modelos quadráticos (0,98614). Convém salientar que esse bom resultado não está necessariamente vinculado aos bons rendimentos atingidos por esta temperatura. De forma geral pode-se dizer que o modelo quadrático também apresentou bons resultados, apesar do resultado perfeito para a gaussiana, uma vez que a regressão não linear exprime uma representação apenas teórica do experimento. Percebe-se com isso, que os resultados de regressão não linear para as gaussianas resultaram em 1 devido à capacidade que esse modelo tem de se ajustar às coordenadas do plano cartesiano. Sendo assim, torna-se muito mais uma descrição matemática exata dos resultados experimentais, devido às variáveis que são inerentes à equação de Gauss, do que propriamente um ajuste em termos de regressão.

Tabela 11. Resultados da regressão não linear em diferentes temperaturas.

Experimento (Temperatura)	Ajuste	Coefficiente de determinação (R^2)
30	Gaussiana	1
	Quadrática	0,89969
50	Gaussiana	1
	Quadrática	0,98614
70	Gaussiana	1
	Quadrática	0,946

Com o auxílio do programa ASSISTAT[®] foi possível calcular a Análise de variância referente as condições de temperatura e teor de catalisador em função do rendimento, resultando nos dados descritos pela tabela 12 a seguir.

Tabela 12. Análise de variância (ANOVA)..

Causas de variação	GL	SQ	QM	F_{calculado}	F_{tabelado}
Temperatura	3 – 1 = 2	235,64931	117,82465	11,7527*	5,6136
Teor catalisador	4 – 1 = 3	2411,07943	803,69314	80,1665*	4,7181
Interação entre os fatores	3 x 2 = 6	199,30038	33,21673	3,3133*	2,5082
Tratamentos		2844,831	258,621	25,8077*	3,0944
Resíduo	12 – 1 = 11 24	240,60733	10,02531		
Total	36 – 1 = 35	3086,63646			

* Significativo ao nível de 5% de probabilidade ($0,01 = < p > 0,05$)
ns não significativo $p > = 0,05$

Comparando as diferenças entre as médias é possível concluir que os resultados experimentais atendem às diferenças obtidas segundo o teste de Tukey ao nível de 5% de significância. Pela tabela 12 é possível observar que o F tabelado é menor que o F calculado em todos os parâmetros analisados, sendo assim, é possível afirmar que existe correlação entre as variáveis independentes e as respostas do experimento.

Deste tratamento estatístico obteve-se o coeficiente de variância, tendo-se um bom resultado $CV\% = 5,123$. Este coeficiente mostra o grau de dispersão dos resultados de conversão o qual é considerado ótimo até 5%, bom até 10%, regular até 15% e ruim até 20% para experimentos em laboratório.

A tabela 13 mostra um comparativo entre as médias dos fatores onde o melhor resultado alcançado foi de 77,9033%, considerando-se o fator temperatura e o fator porcentagem de catalisador, considerando uma temperatura 50°C e 1% de KOH, respectivamente. O segundo melhor resultado foi de 74,9467% à temperatura de 70°C e 1% de KOH. O terceiro melhor resultado foi de 69,5267% considerando o fator temperatura em 30°C e o fator porcentagem de catalisador em 1%. Esses dados indicaram que o uso de concentração de catalisador em 1% se mostrou interessante em três temperaturas, indicando que a quantidade de hidróxido de potássio utilizada influenciou mais em relação ao fator temperatura.

Tabela 13. Resultados de máximos em consequência da ANOVA.

Temperatura (°C)	% KOH			
	0,5	1,0	1,5	2,0
30	60,0267 aB	69,5267 Ba	59,5567 bB	50,7533 aC
50	59,7867 aC	77,9033 aA	67,8133 aB	56,1933 aC
70	50,9933 bC	74,9467 abA	63,9333 abB	50,2400 Ac

Com o auxílio do *software* Origin 6.0 foi possível deduzir o gráfico 10 dado a seguir. Através do mesmo obteve-se a relação entre as variáveis teor de catalisador, temperatura e rendimento tendo-se como melhor resultado o uso de 1% de catalisador de hidróxido de potássio (KOH), temperatura de 50°C e razão molar (RM) óleo-etanol 1:12, resultando em um rendimento aproximado de 78%, estimados a partir do teor de glicerina combinada. Com isso, segundo o gráfico 8, foi possível estimar um máximo de rendimento nestas condições de temperatura, RM de óleo/etanol, e porcentagem do catalisador alcalino, utilizando-se o programa Origin 6.0 foi possível calcular rendimento máximo teórico sendo $y = 77,998\%$.

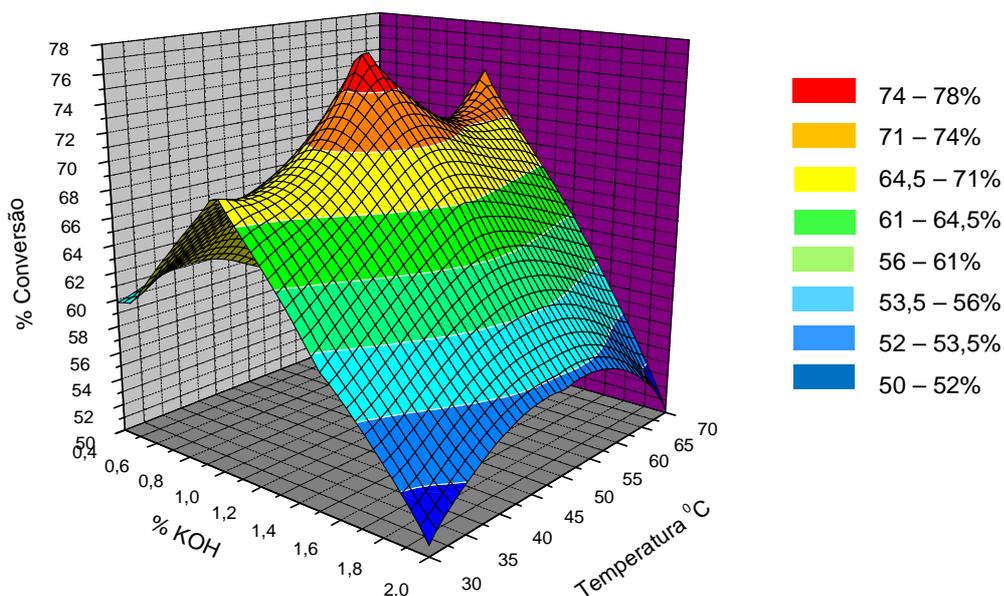


Gráfico 8. Gráfico em 3D mostrando a representação geral do experimento temperatura *versus* catalisador em função da conversão.

A partir do gráfico 8 observa-se como se comportam as variáveis temperatura, porcentagem de catalisador e conversão (%) quando são relacionadas. Percebe-se que temperaturas próximas de 50°C e concentrações próximas de 1% apresentaram os melhores resultados de conversão.

5.6. Experimento fatorial: Rendimento em função do tempo – Hidróxido de potássio (KOH)

Como são mostrados nas tabelas 14, 15 e 16, este experimento foi executado em triplicata para cada tempo de reação previamente estabelecido, dado em minutos (5, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90). Devido ao elevado tempo gasto para cada análise de glicerina combinada (> 20 min), cada tempo estabelecido representou 3 repetições de bateladas independentes. Sendo assim, todas as variáveis foram cuidadosamente repetidas de forma a dirimir eventuais erros provenientes das medidas e das pesagens. De acordo com Santos (2008), o tempo de reação é outra variável importante, pois a transesterificação é um processo reversível e o equilíbrio dinâmico pode iniciar-se em tempos diferentes e sofrer mudanças no decorrer do processo, devido aos fatores responsáveis pelo deslocamento do equilíbrio.

Tabela 14. Resultados para conversão *versus* tempo usando temperatura de 70°C.

Tempo de reação (min)	Conversão (%)			
	R1	R2	R3	Média
5	19,98	18,03	22,65	20,22
10	36,96	34,58	33,21	34,91
15	45,55	42,25	40,23	42,67
20	48,92	54,37	53,99	52,42
30	59,56	61,23	58,62	59,80
40	69,87	68,45	65,42	67,91
50	71,01	70,41	72,14	71,18
60	74,47	72,33	75,29	74,24
70	73,43	78,42	79,45	77,10
80	77,89	76,43	76,55	76,95
90	80,98	74,67	79,88	78,51

Os resultados mostrados nas tabelas 14, 15 e 16 condizem com BRANDÃO et al., (2006) e LACERDA et al., (2005) os quais afirmaram que no processo de produção de biodiesel metílico e etílico de babaçu, considerando a razão óleo/álcool e teor de catalisador constante, foram verificadas pequenas variações no teor de ésteres em tempos reacionais superiores a 60 minutos. Isto é, diferenças de no máximo 1% foram encontradas nestes trabalhos. Contudo, observando a tabela 14, observam-se diferenças de até 4%, na tabela 15 existem diferenças de até 2,3% e finalmente na tabela 16 foram identificadas diferenças de aproximadamente 3,5%. Estes altos valores podem ser explicados devido a baixa precisão da metodologia empregada. No entanto, podem ser negligenciáveis uma vez que sabemos os motivos os quais levam a estes resultados. Sabe-se ainda que os valores realmente tendem a descrever aproximadamente uma constante a partir de 60 minutos, quando comparamos com os valores de 0 a 50 minutos, nestes últimos o crescimento da curva é mais acentuado.

Tabela 15. Resultados para conversão *versus* tempo usando temperatura de 50°C.

Tempo de reação (min)	Conversão (%)			
	R1	R2	R3	Média
5	24,52	21,45	25,68	23,88
10	38,91	34,58	39,05	37,51
15	46,97	42,68	45,66	45,10
20	53,54	56,32	52,65	54,17
30	62,14	59,66	62,98	61,59
40	70,35	69,98	72,55	70,96
50	78,99	72,56	79,66	77,07
60	83,74	79,78	83,66	82,39
70	81,04	80,22	80,08	80,44
80	81,22	80,54	82,31	81,35
90	82,33	78,18	81,56	80,69

Para BRANDÃO et al., (2006), a presença de 0,5% de umidade a mais usando hidróxido de sódio como catalisador, pode reduzir o rendimento em mais de 20%. Neste trabalho, a umidade presente no óleo foi relativamente alta (0,875%), já que Freedman et al., (1984) concluíram que o teor de umidade deveria ser abaixo de 0,3% em reações de transesterificação catalisada por bases, pois acarretaria menores rendimentos, devido à formação de reações de hidrólise e saponificação.

Tabela 16. Resultados para conversão *versus* tempo usando temperatura de 30°C.

Tempo de reação (min)	Conversão (%)			
	R1	R2	R3	Média
5	20,43	20,89	21,02	20,78
10	36,21	34,44	36,64	35,76
15	38,78	42,97	43,05	41,60
20	43,24	44,23	45,42	44,29
30	60,12	59,85	59,97	59,98
40	67,94	70,31	70,67	69,64
50	75,74	69,87	72,01	72,54
60	73,98	75,67	76,43	75,36
70	80,03	78,44	79,76	79,41
80	79,87	78,51	80,11	79,49
90	76,05	78,89	80,67	78,53

Além disso, a presença de acidez (4,49 mg KOH/g) acima do valor estipulado pela norma (4,0 mg KOH/g) também influenciou nos valores de conversão (%) como se observa nas tabelas 14, 15 e 16, uma vez que, segundo Dorado et al., (2002) afirmaram que um teor de ácidos graxos livres inferior a 3% é necessário para que a reação de transesterificação ocorra sem problemas.

Como é mostrado pelo gráfico 9 os valores para a conversão de biodiesel (%) a 50°C foram sensivelmente maiores em relação aos valores para 30 e 70°C. Este resultado é concordante com a literatura, uma vez que em temperaturas mais altas favoreceria menos o rendimento da formação de ésteres alquílicos. No entanto, temperaturas mais baixas também não seriam interessantes. Isto se daria pelo fato de que a reação de saponificação apresentaria menor energia de ativação em relação à via de transesterificação, sendo assim, um aumento de temperatura favoreceria as reações de saponificação e não as reações de transesterificação.

Estes resultados estão condizentes com importantes publicações (Brandão et al, 2006; Penha et al., 2007; Moura et al., 2007; Oliveira et al., 2007; Zagonel et al., 2000; Silva et al., 2005; Suarez et al., 2007; Schuchardt et al., 1998; Knothe et al., 2006), as quais vem considerando que a partir de 60 minutos de reação o

rendimento em ésteres alquílicos tende a manter uma constante, ou seja, não aumenta significativamente, já que a reação é reversível e se estabiliza pela formação de fases, o que reduz as colisões efetivas entre as moléculas dos reagentes. O gráfico 9 mostra a variação dos resultados de conversão (%) em função do tempo em minutos para as três temperaturas estudadas, com base nos valores médios.

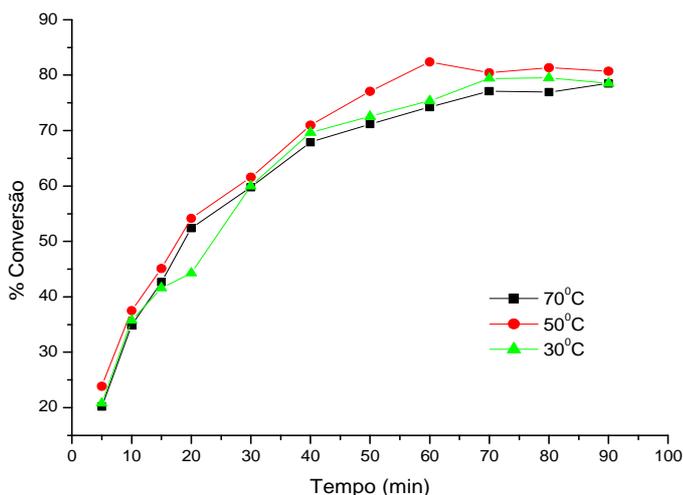


Gráfico 9. Resultados experimentais com os valores médios de conversão (%) para as temperaturas de 30, 50 e 70°C.

Como mostram os gráficos 10, 11 e 12 de conversão (%) em ésteres etílicos em função do tempo (min), nas temperaturas de 30, 50 e 70°C, para o conjunto de dados apresentado, o modelo que mais se aproximou dos resultados experimentais foi o modelo de Boltzman, por apresentar maior coeficiente de determinação (R^2).

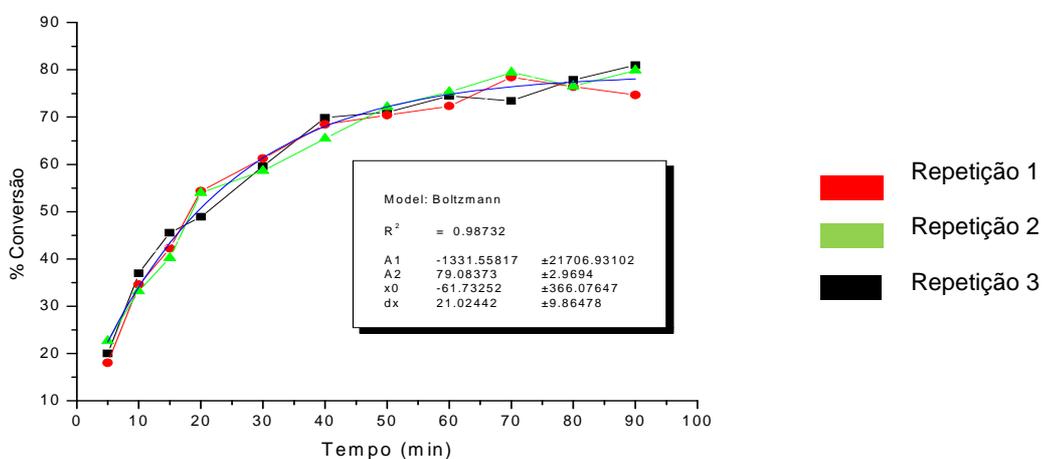


Gráfico 10. Conversão (%) versus tempo (min) usando uma temperatura de 70°C.

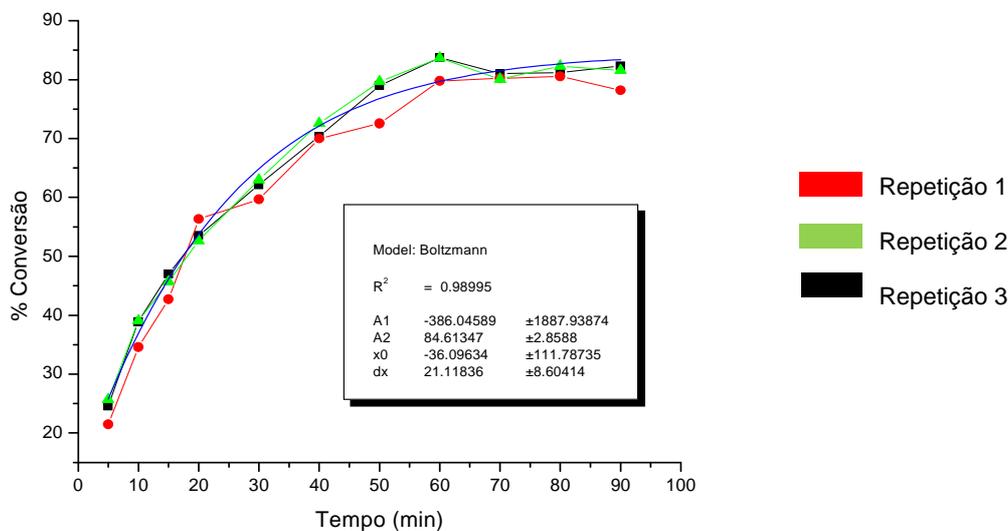


Gráfico 11. Resultados experimentais de conversão (%) versus tempo (min) usando uma temperatura de 50°C.

Um estudo de Patil e Deng (2009) mostrou que é possível atingir rendimentos de 90 a 95% realizando reação de transesterificação em duas etapas a 60°C com 2% de KOH e relação molar óleo/álcool de 1:6 usando óleo de *Jatropha curcas*.

Estes dados autores mostraram que é possível obter excelentes rendimentos com estas mesmas variáveis, entretanto há a necessidade de realizar o processo em duas etapas com o objetivo de garantir a transesterificação da maior parte dos triglicerídeos. Isso explicaria os menores valores obtidos neste trabalho, uma vez que cada experimento foi realizado em apenas uma etapa.

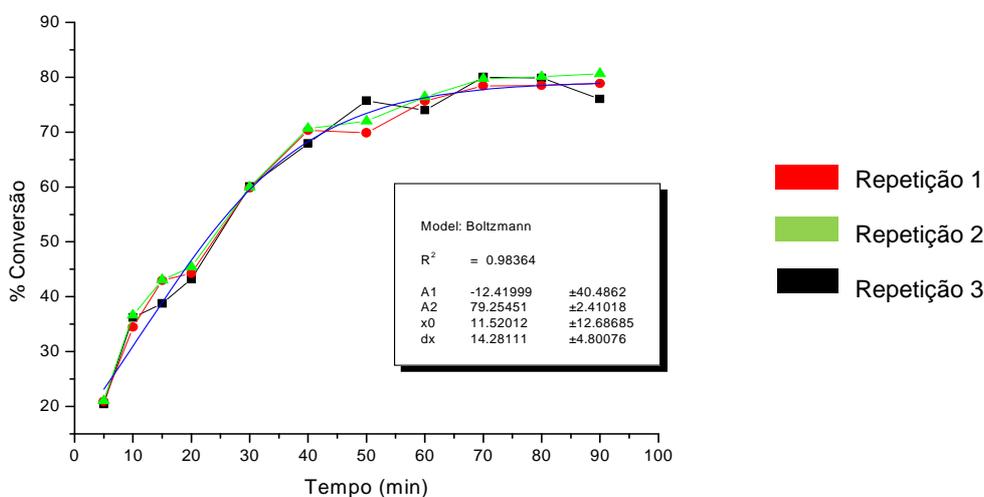


Gráfico 12. Conversão (%) versus tempo (min) na temperatura de 30°C.

Nota-se que apesar de apresentarem resultados reprodutíveis no que se referem aos valores médios obtidos para cada temperatura individualmente, o monitoramento do processo de obtenção de biodiesel etílico de pinhão manso não foi reprodutível quando são comparadas as temperaturas testadas entre si: 30, 50 e 70°C. Isto é facilmente perceptível devido à proximidade entre as curvas obtidas. Acredita-se que algum fator como temperatura, grau de agitação do sistema, qualidade dos reagentes ou baixa precisão do método tenha contribuído para estes resultados. Para os gráficos 10, 11 e 12 a regressão não-linear conduziu à equação exponencial a seguir, comumente denominada de função de Boltzmann.

$$y = \frac{1}{1 + e^{-x}} \quad (17)$$

A equação de segundo grau $y = 12,04784 + 2,17536x - 0,01611x^2$ foi ajustada aos pontos representados pelo gráfico 13. O valor máximo de conversão (%) calculado através da derivação foi de 67,51%.

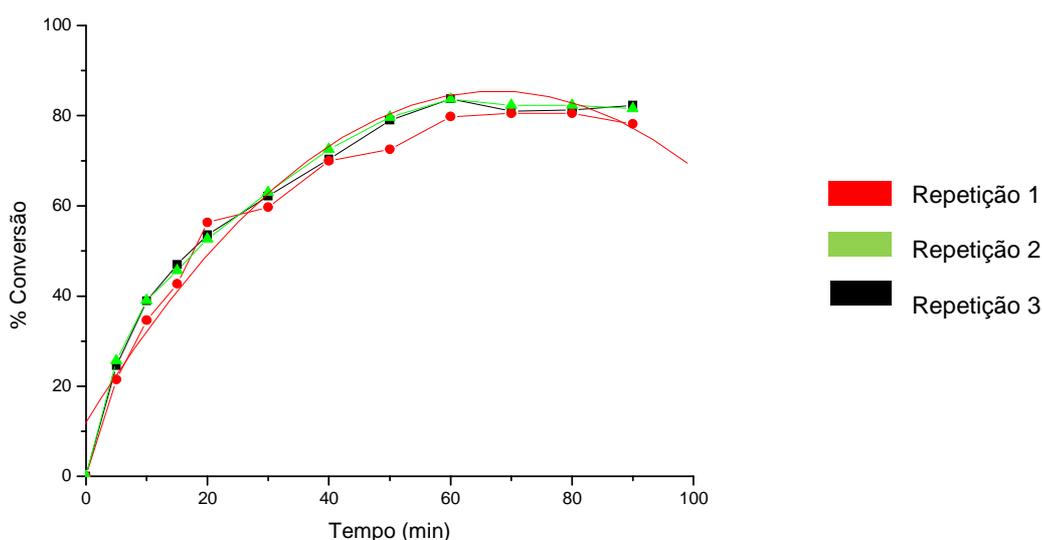


Gráfico 13. Quadrática para o experimento na temperatura de 50°C.

A equação de segundo grau $y = 19,84236 + 1,58783x - 0,01064x^2$ foi ajustada aos pontos representados pelo gráfico 14. O valor máximo de conversão (%) calculado através da derivação foi de 74,61%.

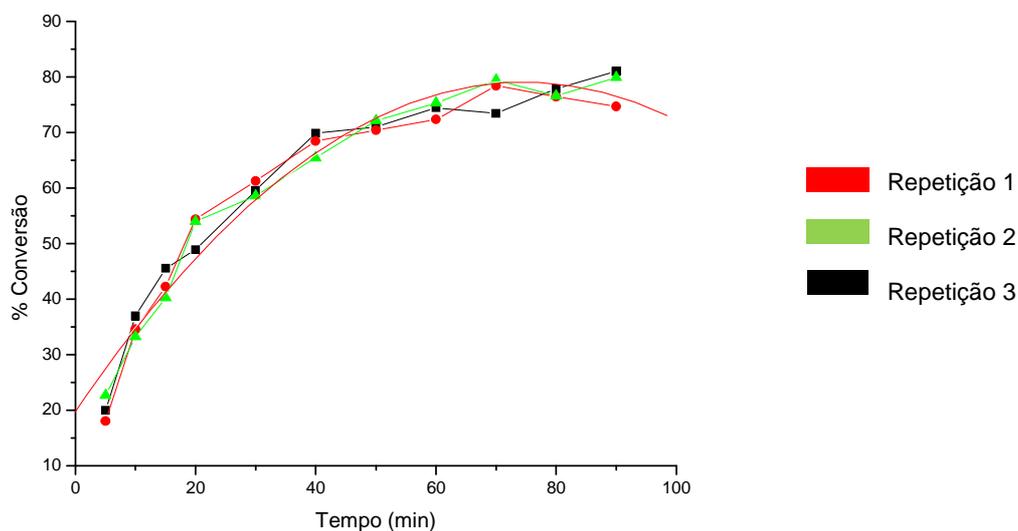


Gráfico 14. Quadrática para o experimento de conversão (%) *versus* tempo (min) à temperatura de 70°C.

A equação de segundo grau $y = 8,62305 + 2,10544x - 0,01533x^2$ foi ajustada aos pontos representados pelo gráfico 15. O valor máximo de conversão (%) calculado através da derivação foi de 68,67%.

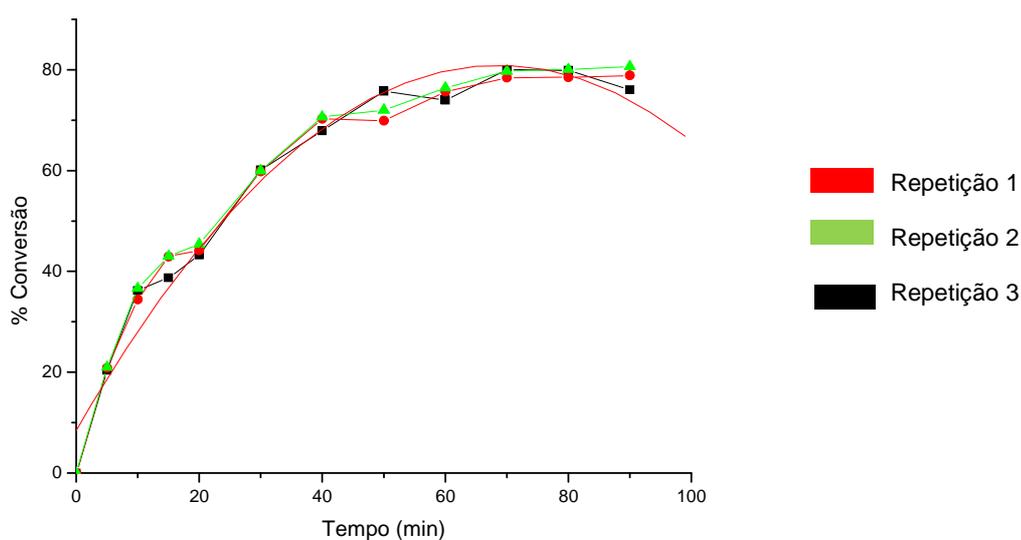


Gráfico 15. Quadrática para o experimento de conversão (%) *versus* tempo (min) na temperatura de 30°C

Observando-se a tabela 17, os resultados das análises de regressão não linear em diferentes temperaturas para estudo da conversão *versus* tempo, mostram que o modelo quadrático apresentou altos valores de R^2 , resultando em um bom ajuste.

Tabela 17. Ajustes para conversão *versus* tempo em diferentes temperaturas.

Experimento (Temperatura)	Ajuste	Coefficiente de determinação (R^2)
30	Boltzmann	0,98364
	Quadrático	0,97484
50	Boltzmann	0,98995
	Quadrático	0,96112
70	Boltzmann	0,99096
	Quadrático	0,95929

No entanto, de forma geral, o modelo de Boltzmann apresentou melhor ajuste em relação aos resultados experimentais, uma vez que em todas as temperaturas estudadas os coeficientes de determinação foram mais altos quando comparados aos coeficientes de determinação propostos pelo modelo quadrático. Além disso, o modelo de Boltzmann exprime melhor a variação da concentração dos produtos da reação de transesterificação após 60 minutos, como foi possível observar nos gráficos 10, 11 e 12.

5.7 Desempenho do catalisador de hidróxido de bário - $Ba(OH)_2$ - e do co-solvente N,N dimetil-formamida (DMF).

a) Obtenção de biodiesel usando hidróxido de bário na presença de DMF.

Antes de iniciar a reação de transesterificação propriamente dita, mistura-se o álcool à base iônica com o objetivo de formar o íon etóxido que na verdade é efetivamente o catalisador da reação. Se esta base não é bem solúvel no álcool o processo não é favorecido. Num segundo momento o óleo também deverá apresentar boa miscibilidade na mistura álcool/base, caso contrário a reação também será mais lenta. Por isso, justifica-se o uso de co-solventes, para melhorar a solubilidade destas misturas. Apesar da via metílica apresentar maior facilidade de

separação ao final do processo, também foi estudada usando-se co-solventes, tendo apresentado bons resultados. Outros trabalhos mostraram que a via etílica também pode apresentar bons rendimentos e boa separação ao final do processo com o uso de co-solventes. (KNOTHE et al., 2006). Explica-se que o aumento da miscibilidade do meio evitaria a formação de emulsões durante a separação dos ésteres alquílicos. Estes co-solventes deveriam ser de preferência apróticos, para não influenciar no equilíbrio iônico do meio e nem permitir a formação de reações paralelas indesejáveis.

Sendo assim, neste experimento, o hidróxido de bário usado foi seco em estufa de circulação de ar durante 2h na temperatura de 80°C, uma vez que partiu-se do composto octahidratado. Em todos os experimentos foi fixado um tempo de reação de 90 minutos com o objetivo de observar possíveis variações no rendimento após o tempo de 60 minutos, além de garantir melhores resultados já que o hidróxido de bário possui menor solubilidade em relação ao hidróxido de potássio.

Observa-se a partir da tabela 18 que o teor de DMF adicionado interfere negativamente na reação de transesterificação deslocando o equilíbrio no sentido contrário à formação dos ésteres alquílicos reduzindo, assim, a conversão (%) em biodiesel a medida em que há o aumento da concentração em DMF.

Tabela 18. Teor de DMF em função do rendimento usando 1,5% de hidróxido de bário.

% DMF	% Conversão			
0	74,16	73,10	74,15	73,80
10	65,64	68,98	63,02	65,88
20	61,80	60,02	67,86	63,22
30	58,53	59,54	60,03	59,36
40	45,84	49,88	42,37	46,03

O coeficiente de determinação apresentado foi de 0,97094, sendo que os pontos dados pelo gráfico 16 foram ajustados por um modelo linear, expresso pela equação de primeiro grau $y = - 0,6375x + 73,944$. O valor máximo da conversão (%) calculado foi de $y = 73,3065\%$, na ausência de DMF.

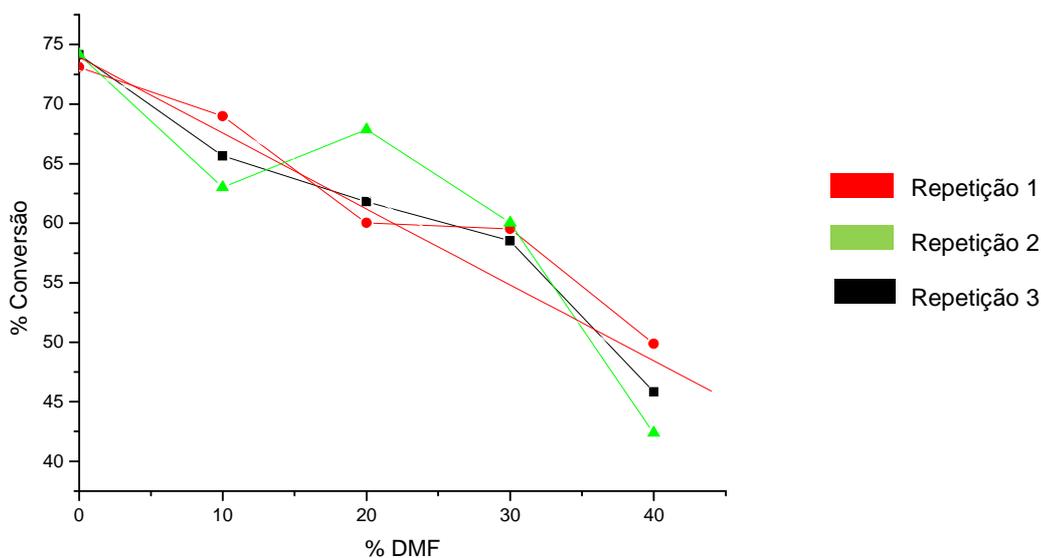


Gráfico 16. Ajuste linear de DMF (%) *versus* conversão (%).

A equação de segundo grau $y = 72,834 - 0,41155x - 0,00555x^2$ foi ajustada aos pontos representados pelo gráfico 17. O coeficiente de determinação apresentado foi de 0,95274. O valor máximo de conversão obtido foi de 72,834%.

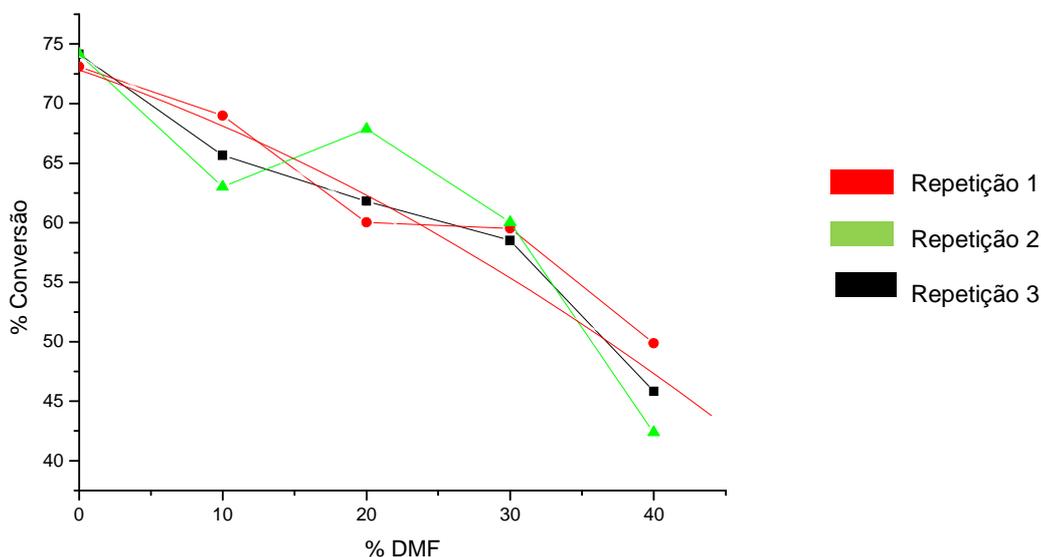


Gráfico 17. Ajuste quadrático de DMF (%) *versus* conversão (%).

A figura 16 representa a deslocalização de elétrons que ocorre na estrutura da N,N dimetil formamida quando em meio básico, resultando em sua decomposição

em 1,3-dimetil amina e ácido fórmico. Esta reação pode ser influenciada por altas temperaturas e também na presença de ácidos fortes (BASF, 2009).

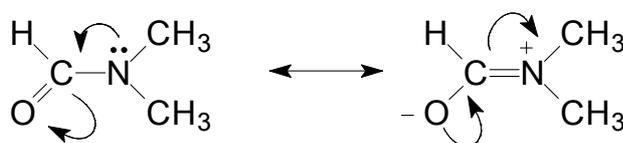


Figura 16. Formas canônicas de ressonância da DMF

A DMF é um líquido incolor, miscível em água, etanol, acetona e éter etílico. É um solvente aprótico de alta constante dielétrica muito usado para algumas reações químicas. Possui alto ponto de ebulição. Facilita reações que seguem mecanismos polares, como é o caso das reações de substituição nucleofílica bimolecular. Também é irritante para as vias aéreas, sendo também inflamável o que poderia acarretar dificuldades em seu manuseio nas usinas de biodiesel (BASF, 2009).

Observa-se pela tabela 19 que o emprego de 1,5% de hidróxido de bário promoveu maior rendimento. Entretanto, percebe-se que 1,0%, 1,5% e 2,0% de catalisador resultam em rendimentos próximos. Dessa forma, o emprego de DMF deve ter interferido de uma forma geral para baixos rendimentos de tal forma que o aumento da concentração alcalina não reduziu esta interferência. Sendo assim, é possível suspeitar que este fato poderia indicar uma possível interação do co-solvente utilizado com o hidróxido de bário, além disso, os produtos formados na decomposição alcalina a quente da DMF, isto é, a dimetilamina e o ácido fórmico podem ser os verdadeiros agentes interferentes da reação de transesterificação. No entanto, torna-se necessário mais estudos sobre este mecanismo para conclusões mais seguras.

Tabela 19. Resultados dos testes usando 40% de DMF na temperatura de 70°C.

%cat	Conversão (%)			
	R1	R2	R3	Média
0,5	37,96	35,98	38,90	37,61
1,0	46,82	45,63	46,78	46,41
1,5	51,02	51,03	54,96	52,33
2,0	45,84	46,94	46,19	46,32

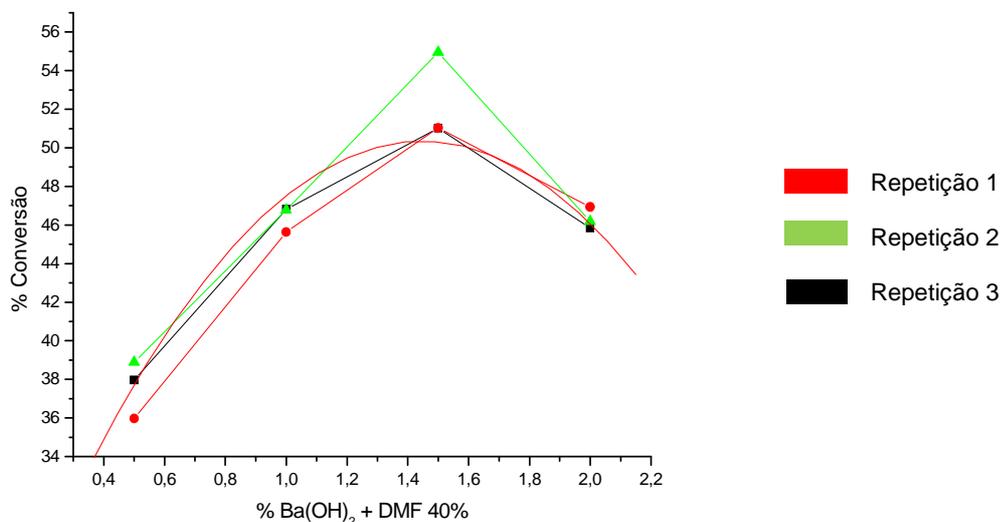


Gráfico 18. Evolução da conversão (%) da reação de transesterificação com hidróxido de bário na presença de 40% de DMF.

A equação de segundo grau $y = 20,9 + 40,668x - 14,04x^2$ foi ajustada aos pontos representados pelo gráfico 18. O valor máximo de conversão foi de 50,312% com 1,5% de catalisador alcalino. O coeficiente de determinação obtido foi de 0,9875.

b) Obtenção de biodiesel usando hidróxido de bário na ausência de DMF.

Observa-se da tabela 20 que a taxa de conversão com 2% de catalisador, usando um tempo de reação de 90 minutos poderia atingir valores maiores se forem corrigidos problemas como umidade e acidez.

Tabela 20. Resultados dos testes na ausência de DMF na temperatura de 70°C.

%cat	Conversão (%)			Média
	R1	R2	R3	
0,5	66,89	65,98	63,42	65,43
1,0	69,78	70,08	67,98	69,28
1,5	72,35	71,54	72,35	72,08
2,0	64,19	67,83	69,97	67,33

Afirma-se isso, uma vez que Weiwei et al., (2008) estudaram a obtenção de biodiesel a partir de óleo de soja variando-se a relação molar óleo/álcool, temperatura e a concentração de catalisador de hidróxido de bário. O melhor resultado obtido teve como parâmetros ótimos de processo uma relação molar de óleo/metanol de 1:6, concentração de hidróxido de bário de 2,0%, obtendo-se um rendimento de 94,27% em 90 minutos de reação. Observou-se ainda que a taxa de conversão foi maior que 95% usando-se outros óleos como de linhaça e amendoim.

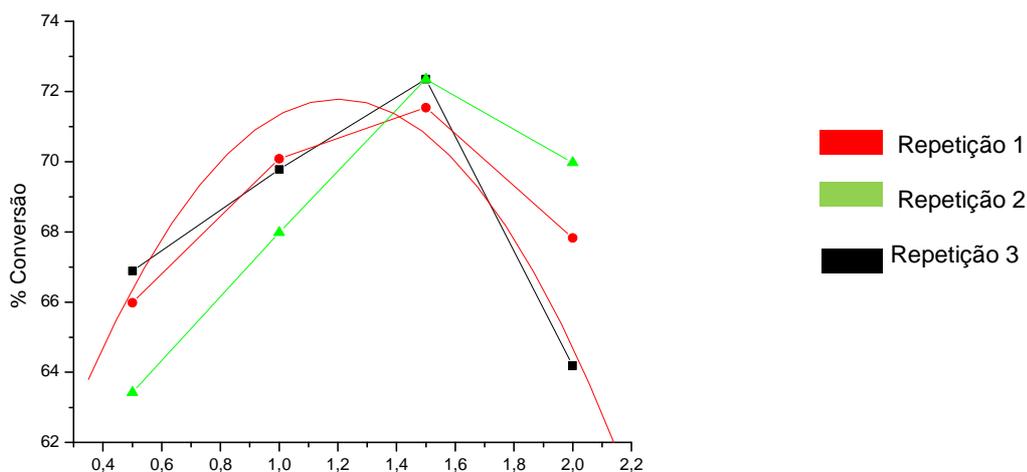


Gráfico 19. Evolução do rendimento da reação de transesterificação com hidróxido de bário na ausência de DMF.

A equação de segundo grau $y = 55,8725 + 26,519x - 11,05x^2$ foi ajustada aos pontos representados pelo gráfico 17. O valor máximo calculado para conversão (%) foi de 71,78% fixando-se em 1,2% a concentração do hidróxido de bário. O coeficiente de determinação obtido foi de 0,85541. Estes resultados foram concordantes com estudos de Gryglewicz (1999), em que foi obtido um rendimento de 75% da reação de transesterificação usando óleo de canola e hidróxido de bário como catalisador.

5.8 Resumo dos Resultados

A tabela 21 resume os resultados para as regressões calculadas através do ajuste das curvas aos experimentos realizados aos quais empregou-se catalisador

de hidróxido de bário na presença e na ausência de DMF. Observa-se que baixos rendimentos estão associados ao uso do co-solvente estudado.

Tabela 21. Análises do catalisador de $\text{Ba}(\text{OH})_2$ com/sem DMF e KOH.

Experimento	Ajuste	Coefficiente de determinação (R^2)	y máximo (%)
DMF <i>versus</i> Conversão	Linear	0,97094	73,3065
	Quadrático	0,95274	72,834
Catalisador <i>versus</i> Conversão (40% DMF)	Quadrático	0,9875	50,312 $x = 1,5\%$
Catalisador <i>versus</i> Conversão (0% DMF)	Quadrático	0,85541	71,78% $x = 1,2\%$
KOH a 50°C cat% = 1%	Quadrático	0,98614	77,9033%

Na avaliação do teor de DMF adicionado, na primeira linha da tabela 21, percebe-se que o ajuste linear forneceu maior coeficiente de determinação (0,97094) em relação ao ajuste quadrático (0,95274). Isso mostra que o aumento da concentração de DMF está linearmente relacionado à conversão (%) em ésteres alquílicos, guardando uma razão inversamente proporcional. Na presença de DMF em 40% houve baixa no rendimento, sendo o valor máximo encontrado para o teor de hidróxido de bário em 1,5%, indicando que aumento deste álcali não provocaria melhorias nos resultados de conversão. Apesar de apresentar menor coeficiente de determinação, o experimento sem DMF apresentou maior rendimento quando se fixou uma concentração teórica de $\text{Ba}(\text{OH})_2$ de 1,2%.

6. CONCLUSÃO

Na avaliação da qualidade do óleo de *Jatropha curcas* para uso em reação de transesterificação pode-se dizer que os resultados foram satisfatórios, apesar de apresentar um índice de acidez pouco maior que o limite estabelecido. Como foi dito anteriormente, observa-se pela literatura que todos os valores de caracterização físico-química são muito variáveis, e podem depender de diversos fatores tais como tratos culturais, características edafoclimáticas, altitude, regime de chuvas e outros, os quais poderão afetar sensivelmente a composição química do óleo de *Jatropha curcas*.

O presente estudo mostrou a viabilidade de uso da metodologia de determinação de glicerina combinada por iodometria para avaliação da conversão de triglicerídeos em biodiesel. Sendo uma metodologia de baixo custo e de fácil execução, poderia ser adaptada em um futuro próximo para avaliação da qualidade de biodiesel puro em postos de combustíveis.

Com isso, os resultados também mostraram que é promissor o uso de hidróxido de bário como catalisador para a reação de transesterificação, apesar de exigir um tempo de reação maior em relação ao hidróxido de potássio. Portanto, estes resultados podem ser considerados satisfatórios. O estudo estatístico mostrou que os fatores: catalisador e temperatura tiveram efeito sobre os valores de conversão (%), considerando o uso de hidróxido de potássio como catalisador nas temperaturas de 30, 50 e 70°C. Contudo, a concentração de catalisador possui maior influência sob o rendimento.

Os parâmetros ótimos do processo usando-se hidróxido de potássio foram: temperatura de 50°C, 1% de KOH na relação molar de 1:12 e tempo de reação de 60 minutos, obtendo-se um rendimento experimental de 77,9033%. Na utilização de hidróxido de bário como catalisador os melhores parâmetros experimentais obtidos foram 1,5% de álcali, na temperatura de 70°C, em 90 minutos e rendimento de 72,08%.

As equações de regressão linear e não linear mostraram-se importantes para um melhor entendimento do comportamento da reação de transesterificação e definição de modelos matemáticos mais próximos do comportamento real. Com eles é possível determinar valores de rendimento controlando os parâmetros do processo estudado.

De acordo com Dabdoub et al, (2009), dois fatores são determinantes para a produção economicamente viável do biodiesel na indústria: eficiência energética de todo o processo industrial; e o uso de matérias-primas com características físico-químicas adequadas, possibilitando a redução de custos, uma vez que o custo da matéria-prima pode ser responsável por 70 a 88% do preço final do biodiesel. Sendo assim, temperaturas moderadas tem sido mais desejadas durante o processo de produção. Os alcoolatos de metais alcalinos tem oferecido as vantagens mais superiores até o momento na indústria, devido ao baixíssimo tempo de reação empregado e altos rendimentos (100%), no entanto, ainda possui maior custo em relação aos hidróxidos de sódio e de potássio, além de necessitar de um meio totalmente isento de água e baixos índices de acidez para o óleo utilizado como matéria prima. Nesse contexto de mercado, a verificação de que o uso de temperaturas moderadas, da ordem de 50°C, como foi descrito neste trabalho, torna-se uma conclusão vantajosa do ponto de vista econômico. Além disso, a utilização de óleo de *Jatropha curcas* e outras plantas que produzem óleos não-comestíveis tem-se apresentado como forma de aliviar os debates de alimentos *versus* biocombustíveis, uma vez que não são utilizadas como alimentos para animais ou mesmo humanos.

Quanto ao uso de hidróxido de bário como catalisador, trata-se de um dos catalisadores heterogêneos de maior atividade dentre aqueles descritos até o momento, porém, pelo seu mecanismo de ação ainda desconhecido não se sabe exatamente o seu potencial de lixiviação, durante o processo de transesterificação, o que acarretaria contaminação do biodiesel produzido pelo metal bário. Dessa forma, recomenda-se mais estudos de eficiência dos processos de purificação do biodiesel.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária – Ministério da Saúde. Resolução RDC n. 270, de 22 de setembro de 2005. **Regulamento técnico para fixação de identidade e qualidade de óleos e gorduras vegetais**. Disponível em: <<http://e-legis.anvisa.gov.br/leisref/public/showAct.php>> Acesso em: dez. 2009.

ARAÚJO, F. D. A.; MOURA, C. V. R.; CHAVES, M. H. **Caracterização do Óleo e Biodiesel de Pinhão-Manso (*Jatropha Curcas* L.)**. II Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel. Artigos técnicos e científicos. 2007.

ARZAMENDI, G.; ARGUIÑARENA, E.; CAMPO, I.; ZABALA, S.; GANDÍA, L. M. **Alkaline and alkaline-earth metals compounds as catalysts for the methanolysis of sunflower oil**. Catalysis Today, Pamplona 133-135, 305-313 jan. 2008.

BARBEIRO, H.; ADLER A. **O relatório da CIA: Como será o mundo em 2020?** São Paulo: Ediouro, 2006. 237 p.

BARBOSA, B. S. et al. **Aproveitamento do Óleo das Amêndoas de Tucumã do Amazonas na Produção de Biodiesel**. Acta Amazônica, v. 39, n. 2, p. 371-376. 2009.

BASF. THE CHEMICAL COMPANY. **Technical Data Sheet**. Disponível em: <<http://www2.basf.us/businesses/chemicals/oxos/pdfs/diform.pdf>> Acesso em: 04 nov. 2009. (1999).

BELLAVER, C.; ZANOTTO, D. L. **Parâmetros de qualidade em gorduras e subprodutos protéicos de origem animal**. Palestra apresentada na Conferência APINCO, Santos, SP, 2004. Disponível em: <http://www.cnpsa.embrapa.br/sgc/sgc_arquivos/palestras_k9r8d4m.pdf> Acesso em: 26 de maio de 2010.

BIODIESELBR. Comparação com outros óleos. REVISTA biodieselbr ano 2 nº 09 fev/mar 2009. p. 44. Disponível em: <www.biodieselbr.com.br> Acesso em: set. 2009.

BRANDÃO, K. S. R.; SILVA, F.; LOUZEIRO, H. C.; SOUZA, A. G.; CONCEIÇÃO, M. M.; MOURA, K. R. M. **Otimização do Processo de Produção de Biodiesel Metílico e Etílico de Babaçu**. I Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel. Artigos técnico-científicos. 2006.

DORADO, M. P. et al., **Optimization of Alkali-Catalyzed Transesterification of Brassica Carinata Oil for Biodiesel Production**, Energy & Fuels, 18, 77-83, 2004.

DUBÉ, M. A.; TREMBLAY, A. Y.; LIU, J. **Biodiesel production using a membrane reactor**, Bioresource technology, 98, 639 – 647, 2007.

ELLIS, N.; GUAN, F.; CHEN, T.; POON, C.; **Monitoring biodiesel production (transesterification) using in situ viscometer**. Chemical Engineering Journal, Vancouver - Canadá, n. 138, 200-206, 2008.

FACCIO; Carina. **Estudo da produção de ésteres etílicos a partir da alcoólise de óleos vegetais**. Tese de mestrado. URI Campus Erechim - RS. Mestrado em Engenharia de Alimentos. 99 p. 2004.

FRANCO, Camila Manara. **Determinação de hidrocarbonetos majoritários presentes no gás natural utilizando espectroscopia no infravermelho próximo e calibração multivariada**. Dissertação de mestrado. Unicamp – SP. Mestrado em Química: Química Analítica. 128 p. 2008.

FROEHNER, S.; LEITHOLD, J.; JÚNIOR, L. F. L. **Transesterificação de óleos vegetais: caracterização por cromatografia em camada delgada e densidade**. Química Nova, v. 30, n. 8, 2016-2019, 2007.

FREEDMAN, B., PRYDE, E. H., MOUNTS, T. L., **Variables affecting the yields of fatty esters from transesterification vegetable oils**, Journal of American Oil Chemist Society, v. 61, n.10, p. 1638-1643, 1984.

GAMBA, Muriell. **Produção de biodiesel através da catálise enzimática em líquido iônico**. Dissertação de mestrado. UFRGS. Mestrado em Química. 128 p. 2008.

GRYGLEWICZ, S. **Rapeseed Oil Methyl Esters Preparation using Heterogeneous Catalysts**. Bioresource Technology. v. 70. p. 249. 1999.

GUERREIRO, L.; CASTANHEIRO, J. E.; FONSECA, I. M.; MARTIN-ARANDA, R. M.; RAMOS, A. M.; VITAL, J. **Transesterification of soybean oil over sulfonic acid functionalised polymeric membranes**. Catalysis Today, Évora - Portugal, n. 118, 166-171, 2006.

IUPAC. Gold book. **Nomenclature for liquid-liquid distribution** (solvent extraction). Recommendations. 1993. Disponível em: <<http://goldbook.iupac.org/S05450.html>> Acesso em: mar. 2010.

KNOTHE, G.; GERPEN, J. V., KRHAL, J.; RAMOS, L. P. **Manual de biodiesel**. 1. ed. São Paulo: Edgard Blucher, 2006. 340 p.

KUCEK, K. T. **Otimização da transesterificação etílica do óleo de soja em meio alcalino**. Dissertação de Mestrado. UFPR. Mestrado em Química: área de Química Orgânica. 107 p. 2004.

KUMAR, A.; SHARMA S. **An evaluation of multipurpose oil seed crop for industrial uses (*Jatropha curcas L.*): A review**. Industrial Crops and Products. Nova Delhi, India. v. 28, 1-10. jan. 2008.

LACERDA, F. B.; SILVA, F. C.; MELO, C. K.; BRANDÃO, K. S. R.; CARDIAS, H. T. C. **Otimização das condições reacionais do processo de produção de biodiesel etílico a partir do óleo de babaçu (*Orbignya martiana*)**. Encontro Nacional dos estudantes de Química, São Luís, 2005.

LIMA, D. R. **Produção de ésteres etílicos (biodiesel) a partir da transesterificação básica de óleo residual**. Dissertação de mestrado. Unicamp. Mestrado em Engenharia Química. 185 p. 2008.

LIMA, J. R. O. **Pesquisa e Desenvolvimento: Programa de treinamento e formação de auxiliar de laboratório**. BRASIL ECODIESEL. Indústria e Comércio de Biocombustíveis SA. Pesquisa e Desenvolvimento. 2005.

LÔBO, I. P.; FERREIRA, S. L. C.; CRUZ, R. S. **Biodiesel: Parâmetros de qualidade e métodos analíticos**. Química Nova, Salvador, BA, v. 32, n. 6, 1596-1608. jul. 2009.

LOPES; Osvaldo Candido. **Novos catalisadores para a transesterificação de óleos vegetais**. Tese de mestrado. Unicamp. Mestrado em Química Inorgânica. 98 p. 1983.

MAKKAR, H. P. S.; BECKER, K.; SPORER, F.; WINK, M. **Studies on Nutritive Potential and Toxic Constituents of Different Provenances of *Jatropha curcas***. Journal Agric. Food Chem., Heidelberg - Germany, v. 45, 3152-3157, (1997).

MANO, E. B.; DIAS, M. L.; OLIVEIRA, C. M. F. **Química experimental de polímeros**. 1 ed São Paulo Edgard Blucher, 2004.

MAPA. Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento. SISLEGIS. Sistema de Legislação Agrícola Federal. **Instrução Normativa número 49, de 22 de dezembro de 2006**. Disponível em: <<http://extranet.agricultura.gov.br/sislegisconsulta/consultarLegislacao.do?operacao=visualizar&id=17544>> Acesso em: mar. 2010.

MEHER, L. C.; SAGAR, D. V., NAIK, S. N., **Technical aspects os biodiesel production by transesterification: a review**, Renewable & Sustainable Energy Reviews, v. 10, p. 248-268, 2006.

MERTINS, O; SEBEN, M.; SCHNEIDER, P. H; POHLMANN, A. R; SILVEIRA N. P. **Caracterização da pureza de fosfatidilcolina da soja através de RMN de ^1H e de ^{31}P** . Química Nova, Porto Alegre-RS, v. 31, n. 7, 1856-1859, set. 2008.

MOORE; J. WALTER. **Físico-química**. 4. ed. americana. São Paulo: Edgard Blucher Ltda, 1976. 423 p.

MORETTO, E; FETT, R. **Tecnologia de óleos e gorduras vegetais na indústria de alimentos**. 1. ed. São Paulo: Livraria varela, 1998. 149 p.

MOURA, K. R. M.; BRANDÃO, K. S. R.; MACIEL, A. P.; SILVA, F. C.; SOUZA, A. G. **Otimização da produção de biodiesel metílico de sebo bovino usando a metodologia de superfície de resposta**. II Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel. Artigos técnico-científicos, 2007.

OLIVEIRA, L. B.; COSTA, A. O. **Biodiesel: uma experiência de desenvolvimento sustentável**. UFRJ. Rio de Janeiro. jul. 2002. Disponível em: <http://www.cntdespoluir.org.br/Downloads/Publicações_externas/Biodiesel>. Acesso em: 12 jan. 2010.

OLIVEIRA, K.; MOTA, P. S., CORRÊA, N. C., FRANÇA, L., MACHADO, N. **Estudo cinético da reação de transesterificação do óleo de palma neutralizado**. II Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel. Artigos técnico-científicos. 2007.

PASQUINI, Celio. **Near Infrared Spectroscopy: fundamentals, practical aspects and analytical applications**. Journal Brazilian Chemical Society. v.14, n.2, p. 198-219. 2003.

PATIL, P. D.; DENG, S. **Optimization of biodiesel production from edible and non edible vegetable oils.** Fuel. v. 88. 1302 – 1306. 2009.

PENHA, M. C. S.; SILVA, M. D. P. et al. **Caracterização físico química da semente e óleo de Pinhão Manso (*Jatropha curcas*) cultivado no Maranhão** II Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel. Artigos técnicos e científicos. 2007.

PIGHINELLI, A. L. M. T; **Extração mecânica de óleos de amendoim e de girassol para a produção de biodiesel via catálise básica.** Dissertação de mestrado. FEA - Unicamp - SP. Mestrado em Engenharia Agrícola. 94 p. 2007.

PINHÃO MANSO. JATROPHA CURCAS. Biodiesel Bronline Ltda. 2006. Disponível em: <<http://www.pinhaomanso.com.br/cultura.html>> Acesso em: 22 out 2009.

PINTO, Angelo C. et al. **Biodiesel: an overview.** Journal Brazilian Chemical Society. v.16, n.6, p. 1313-1330. 2005.

PNA. **Plano Nacional de Agroenergia 2006 - 2011.** Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Secretaria de Produção e Agroenergia. 2ª ed. rev. Brasília. DF: Embrapa Informação Tecnológica, 2006. 110 p. Disponível em: <http://www.agricultura.gov.br/portal/page?_pageid=33,2864458&_dad=portal&_schema=portal> Acesso em: 10 maio de 2010.

PORTO, Mauro F. P. **O crepúsculo do petróleo.** 1. ed. Rio de Janeiro: Brasport, 2006. 142 p

RAO, K. S; CHAKRABARTI, P. P; PRASAD, R. B. N.; RAO, B. V. S. K. **Phospholipid Composition of *Jatropha curcas* Seed Lipids.** Journal American Oil Chemical Society. n. 86. p. 197- 200. dez. 2008.

REZENDE, S. M.; SOARES, B. G.; COUTINHO, F. M. B.; REIS, S. C. M. REID, M. G.; LATCHTER, E. R.; NASCIMENTO, R. S. V. **Aplicação de resinas sulfônicas em reações de transesterificação de óleos vegetais.** Polímeros: ciência e tecnologia, Rio de Janeiro, RJ. v. 15, n. 3, p. 186-192. 2005.

RINALDI, Roberto et al. **Síntese de biodiesel: uma proposta contextualizada de experimento para laboratório de química geral.** Química Nova. 2007, v.30, n.5, p. 1374-1380. 2007.

RODRIGUES, S.; MAZZONE, L. C. A.; SANTOS, F. F. P.; CRUZ M. G. A.; FERNANDES, F. A. N. **Optimization of the production of ethyl esters by ultrasound assisted reaction of soybean oil and ethanol.** Brazilian Journal of Chemical Engineering, Fortaleza, CE. v. 26, n. 2, 366-366, 2009.

SANCHEZ, E. M. S. **Obtenção de novos catalisadores para a transesterificação de óleos vegetais.** Tese de mestrado. Unicamp. Mestrado em Química. 84 p. 1990.

SANTOS, J. R. J. **Biodiesel de Babaçu: Avaliação Térmica, Oxidativa e Misturas Binárias.** Tese de doutorado. UFPB. Doutorado em Química. 117 p. 2008.

SCHUCHARDT, U.; RIBEIRO, M. L. **A indústria petroquímica no próximo século: como substituir o petróleo como matéria-prima?** Química Nova, Campinas, SP. v. 24, n. 2, 247-251, mai. 2001.

SCHUCHARDT, U.; SERCHELI, R.; VARGAS R. M. **Transesterification of vegetable oils: a review.** Journal Brazilian Chemical Society, São Paulo v. 9, n.1 199 - 210, 1998.

SEVERINO, L. S. et al. **Método para medição da área foliar do pinhão manso.** I Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel. Artigos técnicos e científicos. 2006.

SHARMA, Y.C, SINGH, B., UPADHYAY, S. N., **Advancements in development and characterization of biodiesel: A review,** Fuel, v. 87, p. 2355-2373, 2008.

SILVA, C. L. M. **Obtenção de ésteres etílicos a partir da transesterificação do óleo de andiroba com etanol.** Dissertação de Mestrado. Unicamp. Mestrado em Química: área de Química Inorgânica. 78 p. 2005.

SILVA, N. L. **Otimização das variáveis de processo da transesterificação (etanólise) do óleo de mamona: produção de biodiesel.** Dissertação de mestrado. Unicamp. Mestrado em Engenharia Química. 115 p. 2006.

SMYTH, G. K.; **Nonlinear regression,** v. 1. in Encyclopedia of Environmetrics, 2002.

SUAREZ, P. A. Z. et al. **Transformação de triglicerídeos em combustíveis, materiais poliméricos e insumos químicos: algumas aplicações da catálise na oleoquímica.** Química Nova, São Paulo, v. 30, n. 3, p. 667-676. mai/jun. 2007.

TECBIO. **Biodiesel: uma aventura tecnológica em um país engraçado.**

Elaborado por Exedito José de Sá Parente. Disponível em:

<<http://www.tecbio.com.br/artigos/Livro-Biodiesel.pdf>>. Acesso em: 12 jan. 2007.

TEIXEIRA, J. P. F. **Teor e composição do óleo de sementes de *Jatropha spp.***

Bragantia Campinas n. 46, vol. 1, p. 151-157. 1987.

TORRES, E. M. M. **A evolução da indústria petroquímica.** Química Nova, São Paulo, v. 20, n. especial, p. 49-54 dez. 1997.

VARGAS, R. M. **Transesterificação de óleos vegetais, catalisada por bases não iônicas, em fases homogênea e heterogênea.** Tese de doutorado. IQ Unicamp. Doutorado em Ciências: Química Orgânica. 152 p. 1996.

VIEIRA, Sonia. **Estatística experimental.** 2 ed. São Paulo: Atlas, 1999. 187 p.

VISÃO BIOQUÍMICA. Biomoléculas. Universidade de Brasília. UnB. Disponível em: <<http://www.bioq.unb.br/html/biomoleculas/geral/fosfatidilinositol.htm>> Acesso em: jun. 2009.

WEIWEI, L.; HUAN, M.; WUDI, Z.; SHIQING, L.; PING, X.; DEQUAN, Z.; JIXIAN, W. **Preparation of biodiesel through transesterification catalyzed by barium hydroxide.** Chinese Society of Agricultural Engineering. 2008. Disponível em: <http://en.cnki.com.cn/Article_en/CJFDTOTALNYGU200808044.htm> Acesso em: mar. 2010.

ZAGONEL, G. F. **Obtenção e caracterização de biocombustíveis a partir da transesterificação etílica em meio alcalino.** Dissertação (Mestrado em Química Orgânica), Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2000.

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](#)