



UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIDADE ACADÊMICA DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**OBTENÇÃO DE BODIESEL A PARTIR DA MISTURA DOS ÓLEOS DE MILHO
E ALGODÃO USANDO CATALISADOR HOMOGÊNIO E HETEROGÊNIO**

Lionete Nunes de Lima

Campina Grande

2008

Lionete Nunes de Lima

**OBTENÇÃO DE BIODIESEL A PARTIR DA MISTURA DOS ÓLEOS DE MILHO E
ALGODÃO USANDO CATALISADOR HOMOGÊNIO E HETEROGÊNIO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química, área de concentração em Desenvolvimento de Processos Químicos.

Orientadores: José Carlos Oliveira Santos

Maria Wilma Nunes C. Carvalho

CAMPINA GRANDE-PB

2008

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG

L732o

2008 Lima, Lionete Nunes de.

Obtenção de biodiesel a partir da mistura dos óleos de milho e algodão usando catalisador homogêneo e heterogêneo / Lionete Nunes de Lima. — Campina Grande, 2008.

107f. : il.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia.

Referências.

Orientadores: Dr. José Carlos Oliveira Santos e Dr^a. Maria Wilma Nunes C. Carvalho.

1. Biodiesel. 2. Oleaginosas. 3. Estabilidade. I. Título.

CDU – 662.756.3 (043)

Lionete Nunes de Lima

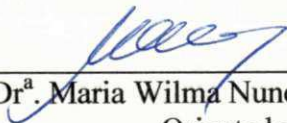
**OBTENÇÃO DE BIODIESEL A PARTIR DA MISTURA DOS ÓLEOS DE MILHO E
ALGODÃO USANDO CATALISADOR HOMOGÊNEO E HETEROGÊNEO**

Dissertação Aprovada em: 30 / 09 / 2008

BANCA EXAMINADORA



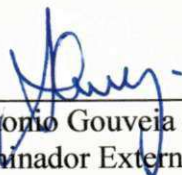
Prof. Dr. José Carlos Oliveira Santos
Orientador
UAE/CES/UFCG/Campus-Cuité



Prof.ª Dr.ª Maria Wilma Nunes Cordeiro Carvalho
Orientadora
UAEQ/CCT/UFCG



Prof.ª Dr.ª Marta Maria da Conceição
Examinadora Interna
UAE/CES/UFCG/Campus-Cuité



Prof. Dr. Antonio Gouveia de Souza
Examinador Externo
DQ/CCEN/UFPB

Campina Grande

2008

*Dedico este trabalho
aos meus familiares pelo apoio
em todos os momentos da minha vida.*

AGRADECIMENTOS

- À Deus, por sua infinita bondade e sabedoria;
- Aos meus familiares, em especial ao meu irmão Siqueira, por toda força e ajuda que me deram;
- Ao Prof. Dr. José Carlos O. Santos, pelo profissionalismo, orientações, amizade e conselhos;
- A Prof.^a. Dr.^a. Maria Wilma N. C. Carvalho, pela orientação, amizade e por tornar possível a realização deste trabalho;
- Aos Professores Dr. Antônio G. Sousa e a Dr.^a. Iêda M. G. dos Santos, da UFPB, por colaborar na realização deste trabalho;
- Ao Prof. Dr. Donato Aranda, da UFRJ, pela parceria e colaboração nos trabalhos realizados;
- Aos meus amigos, Adriano Sant'Ana e Manoel pelas valiosas discussões durante a realização deste trabalho;
- A Prof.^a. Dr.^a. Marta Maria da Conceição, pela amizade, orientação, apoio e esclarecimento de dúvida;
- Aos amigos, Claudia e Jailson, pela amizade, cumplicidade e orientações em todos os momentos;
- A Ana Lúcia (Aninha) pela amizade, apoio e incentivo;
- A Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), Programa de Recursos Humanos da ANP para o setor de Petróleo e Gás (PRH-25/ANP), pelo financiamento concedido neste estudo;
- A todos os professores do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química que contribuíram para o meu desenvolvimento acadêmico;
- Aos amigos do Laboratório de Catálise, Adsorção e Biocombustíveis (LABCAB), Jakeline, Jocielys, Rucilana, Ivanilson, Camila, Aroldo, Krstianne, Taline e Raphael pelo companheirismo e amizade;
- E a todos que contribuíram de alguma forma para a realização deste trabalho.

“Adoramos a perfeição, porque não a podemos ter; repugná-la-íamos, se a tivéssemos. O perfeito é desumano, porque o humano é imperfeito”.

Fernando Pessoa

UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE

TÍTULO: Obtenção de biodiesel a partir da mistura dos óleos de milho e algodão usando catalisador homogêneo e heterogêneo

AUTORA: Lionete Nunes de Lima

ORIENTADORES: Prof^o. Dr^a. Maria Wilma Nunes Cordeiro Carvalho

Prof. Dr. José Carlos Oliveira Santos

RESUMO

A maior parte da energia consumida no mundo provém do petróleo, do carvão e do gás natural. O esgotamento das fontes de energia, especialmente energia fóssil, sobretudo sua impossibilidade de renovação, tem motivado o desenvolvimento de tecnologias que permitam utilizar fontes renováveis de energia. O biodiesel é biodegradável, renovável e obedece ao ciclo de carbono, sendo definido como mono-alquil éster de ácidos graxos derivado de fontes renováveis, como óleos vegetais e gorduras animais, o mesmo pode ser obtido através de um processo de transesterificação, no qual ocorre a transformação de triacilglicerídeos em moléculas menores de ésteres de ácidos graxos e apresenta características físico-químicas semelhantes às do diesel fóssil. Este trabalho apresenta a obtenção de biodiesel a partir da mistura dos óleos de milho e algodão obtido por transesterificação sob uso do catalisador homogêneo (KOH) e heterogêneo (MCM-41 e 1% Mo/MCM-41). A mistura dos óleos vegetais e o biodiesel etílico foram caracterizados em função das propriedades físico-químicas, reologia, cromatografia gasosa (CG), espectroscopia de infravermelho (IV) e termogravimetria (TG). Mediante os resultados obtidos pode-se observar que a rota homogênea promoveu uma conversão em ésteres etílicos de 81,23%, já a rota heterogênea não se obteve resultados satisfatórios o que foi observado pelo elevado teor de triacilglicerídeos. As análises no infravermelho e por cromatografia gasosa permitiram a análise química do processo. Nas análises termogravimétricas, observou-se que o biodiesel apresentou uma temperatura de decomposição inicial menor que a do óleo, demonstrando ser mais volátil e aproximando-se do diesel.

PALAVRAS-CHAVE: Biodiesel; oleaginosas; estabilidade

UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE

TITLE: Obtaining of biodiesel from a mixture of corn and cotton oils, using homogeneous and heterogeneous catalysts

AUTHOR: Lionete Nunes de Lima

ADVISORS: Prof^ª. Dr^ª. Maria Wilma Nunes Cordeiro Carvalho

Prof. Dr. José Carlos Oliveira Santos

ABSTRACT

Most of the world energy consumption derives from oil, coal and natural gas. The shortage of the energy sources, especially the energy from fossil fuels, and moreover the impossibility of its renewal has motivated the development of technologies that allow the usage of renewable energy sources. Biodiesel is biodegradable, renewable and it obeys the cycle of carbon, it is defined as a blend of mono-alkyl esters of fatty acids derived from renewable sources, as vegetable oils and animal fats. It can be obtained by means of a transesterification process, in which the transformation of triacylglycerides into smaller molecules of fatty acid esters takes place, and it displays physical and chemical characteristics similar to the ones of a fossil fuel-derived diesel oil. This paper presents the production of biodiesel from a mixture of corn and cotton oils transesterified with homogeneous (KOH) and heterogeneous (MCM-41 and 1% Mo/MCM-41) catalysts. The mixture of vegetable oils and the ethanol biodiesel were characterized in terms of physical and chemical properties, rheology, gas chromatography (GC), infrared spectroscopy (IR) and thermal analysis (TG). The results showed that the homogeneous route promoted a 81,23% conversion into ethyl esters conversely, the heterogeneous route did not show satisfactory results, as a the high level of triacylglycerides was observed. The infrared spectroscopy and gas chromatography analyses were used for the chemical analysis of the products. In thermogravimetric analyses, it was observed that the Biodiesel samples presented a lower initial decomposition temperature than that of the vegetable oil, suggesting that these samples are more volatile than the oil and closer to diesel.

KEY WORDS: Biodiesel; oleaginous; stability

PUBLICAÇÕES

LIMA, L. N.; CARVALHO, M. W. N. C.; SANTOS, J. C. O.; SILVA, A. S.; DANTAS, M. B.; ROSENHAIM, R.; Produção de biocombustível alternativo ao óleo diesel através da transesterificação da mistura dos óleos de milho e algodão. **In: Anais do 5º Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas, Óleos, Gorduras e Biodiesel.** Lavras – MG, jul. 2008.

LIMA, L. N.; CARVALHO, M. W. N. C.; SANTOS, J. C. O.; DANTAS, M. B.; ROSENHAIM, R.; SOUSA, A. G.; Obtenção de biodiesel a partir da mistura dos óleos de milho e algodão. **In: Anais do Rio Oil & Gas Expo and Conference.** Rio de Janeiro – RJ, set. 2008.

LIMA, L. N.; CARVALHO, M. W. N. C.; SANTOS, J. C. O.; DANTAS, M. B.; CONCEIÇÃO, M. M.; SANTOS, I. M. G.; SOUSA, A. G.; Thermic stability of the biodiesel obtained from the mixture of corn and cotton oils. **In: Anais do 14th International Congress on Thermal Analysis and Calorimetry / VI Brazilian Congress on Thermal Analysis and Calorimetry.** São Pedro – SP, set. 2008.

LIMA, L. N.; SILVA, A. S.; CARVALHO, M. W. N. C.; SANTOS, J. C. O.; DANTAS, M. B.; RODRIGUES, J. J.; SOUSA, A. G.; Thermic behavior of cotton and corn oils ethyl esters. **In: Anais do 14th International Congress on Thermal Analysis and Calorimetry / VI Brazilian Congress on Thermal Analysis and Calorimetry.** São Pedro – SP, set. 2008.

LIMA, L. N.; CARVALHO, M. W. N. C.; SANTOS, J. C. O.; Caracterização térmica e oxidativa do biodiesel derivado do óleo de algodão. **Revista Química no Brasil**, v. 2, p. 91-96, 2008.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 2.1 Principais oleaginosas cultivadas nas diferentes regiões do Brasil.....	25
Figura 2.2 Distribuição percentual da produção obtida de cereais, leguminosas e oleaginosas.....	27
Figura 2.3 Ciclo do carbono	32
Figura 2.4 Representação esquemática da estrutura da MCM-41	38
Figura 2.5 Curva TG dinâmica	40
Figura 2.6 Curva TG isotérmica	40
Figura 2.7 Curva TG semi-isotérmica.....	41
Figura 3.1 Processo de decantação do biodiesel – rota homogênea	48
Figura 3.2 Processo de lavagem do biodiesel – rota homogênea	49
Figura 3.3 Fluxograma da produção do biodiesel – rota homogênea	50
Figura 3.4 Amostra da MCM-41 calcinada.....	51
Figura 3.5 Fluxograma do processo de obtenção do catalisador heterogêneo	52
Figura 3.6 Processo de decantação do biodiesel – rota heterogênea	53
Figura 3.7 Processo de lavagem do biodiesel – rota heterogênea	54
Figura 3.8 Reator utilizado para produção do biodiesel.....	55
Figura 3.9 Fluxograma da produção do biodiesel – rota heterogênea	56
Figura 4.1 Difratoograma de raios-X (a) MCM-41 sintetizada e (b) MCM-41 calcinada.....	64
Figura 4.2 Difratoograma de raios-X da mistura física de 1% de MoO ₃ em MCM-41	65
Figura 4.3 Espectro infravermelho da mistura dos óleos de milho e algodão.....	69
Figura 4.4 Espectro infravermelho do biodiesel etílico obtido com (a) MCM-41, (b) 1% Mo/MCM-41 e (c) KOH	70
Figura 4.5 Comportamento reológico (a) e variação da viscosidade com a taxa de cisalhamento (b) da mistura dos óleos de milho e algodão	71
Figura 4.6 Comportamento reológico (a) e variação da viscosidade com a taxa de cisalhamento (b) do biodiesel etílico.....	72
Figura 4.7 Curvas TG/DTG da mistura dos óleos de milho e algodão sob atmosfera de ar	73
Figura 4.8 Curvas TG/DTG do biodiesel etílico (KOH) sob atmosfera de ar.....	74
Figura 4.9 Curvas TG/DTG do biodiesel etílico (MCM-41) sob atmosfera de ar	75
Figura 4.10 Curvas TG/DTG do biodiesel etílico (1% Mo/MCM-41) sob atmosfera de ar	75

LISTA DE TABELAS

TABELA 2.1 Principais ácidos graxos presentes em óleos e gorduras	23
TABELA 2.2 Principais técnicas da Análise Térmica.....	39
TABELA 4.1 Análises físico-químicas dos óleos de milho, algodão e da mistura destes.....	63
TABELA 4.2 Composição de ácidos graxos da mistura dos óleos de milho e algodão	65
TABELA 4.3 Composição de ésteres do biodiesel etílico – rota homogênea.....	66
TABELA 4.4 Teores de ésteres, mono, di e triacilglicerídeos do biodiesel etílico	66
TABELA 4.5 Análises físico-químicas do biodiesel etílico	68
TABELA 4.6 Dados termogravimétricos da mistura dos óleos de milho e algodão	73
TABELA 4.7 Dados termogravimétricos do biodiesel etílico	76

LISTA DE EQUAÇÕES

EQUAÇÃO 2.1 Lei de Bragg.....	44
EQUAÇÃO 2.2 Número de Onda.....	46
EQUAÇÃO 3.1 Índice de Acidez.....	57
EQUAÇÃO 3.2 Índice de Saponificação.....	58
EQUAÇÃO 3.3 Índice de Iodo.....	59
EQUAÇÃO 3.4 Teor de Cinzas.....	59

LISTA DE SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas e Técnicas
ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustível
AOCS	<i>American Oil Chemists Society</i>
ASTM	<i>American Society of Testing and Materials</i>
B100	Biodiesel puro
B2	2% de biodiesel e 98% de diesel mineral
B20	20% de biodiesel e 80% de diesel mineral
B5	5% de biodiesel e 95% de diesel mineral
CG	Cromatografia Gasosa
CTABr	Brometo de hexadeciltrimetilamônio
DRX	Difração de Raios-X
DTA	Análise Térmica Diferencial
DTG	Termogravimetria Derivada
EM	Espectrometria de Massa
HC	Hidrocarbonetos
HMA	Heptamolibdato de Amônio
ICTA	Confederação Internacional de Análise Térmica
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada
JCPDS	<i>Joint Committee on Powder Diffraction Standards</i>
NIST	<i>National Institute of Standards of Technology</i>
TEOS	Tetraetilortosilicato
TG	Termogravimetria

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	18
1.1 Objetivos	19
<i>1.1.1 Objetivo Geral</i>	19
<i>1.1.2 Objetivos Específicos</i>	20
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	22
2.1 Óleos e Gorduras	22
2.2 Matérias Primas para a Produção de Biodiesel	23
2.3 Óleo de Milho	25
2.4 Óleo de Algodão	26
2.5 Reação de Transesterificação	28
2.6 Álcoois Primários	30
2.7 Biodiesel	31
2.8 Especificações do Biodiesel	33
2.9 Catalisadores para a Obtenção do Biodiesel	34
<i>2.9.1 Catalisadores Homogêneos</i>	35
<i>2.9.2 Catalisadores Heterogêneos</i>	36
<i>2.9.2.1 <u>Peneira Molecular MCM-41</u></i>	37
2.10 Técnicas de Caracterizações	38
<i>2.10.1 Técnicas Termoanalíticas</i>	38
<i>2.10.1.1 <u>Análise Térmica</u></i>	39
<i>2.10.1.2 <u>Termogravimetria (TG)</u></i>	40
<i>2.10.1.3 <u>Termogravimetria Derivada (DTG)</u></i>	42
<i>2.10.2 Reologia</i>	42
<i>2.10.3 Difração de Raios-X (DRX)</i>	43
<i>2.10.4 Cromatografia Gasosa (CG)</i>	44
<i>2.10.5 <u>Análise por Infravermelho (IV)</u></i>	45
3 MATERIAL E MÉTODOS	48
3.1 Síntese do Biodiesel – Rota Homogênea	48
3.2 Síntese da MCM-41	50

3.3 Impregnação do Mo/MCM-41	51
3.4 Caracterização da Peneira Molecular MCM-41	52
<i>3.4.1 Difração de Raios-X (DRX).....</i>	<i>52</i>
3.5 Síntese do Biodiesel – Rota Heterogênea	53
<i>3.5.1 Sistema I.....</i>	<i>53</i>
<i>3.5.2 Sistema II</i>	<i>54</i>
3.6 Caracterização Físico-Química.....	56
<i>3.6.1 Índice de Acidez.....</i>	<i>56</i>
<i>3.6.2 Índice de Saponificação.....</i>	<i>57</i>
<i>3.6.3 Índice de Iodo</i>	<i>58</i>
<i>3.6.4 Teor de Cinzas</i>	<i>59</i>
<i>3.6.5 Teor de Água</i>	<i>59</i>
<i>3.6.6 Densidade</i>	<i>60</i>
3.7 Composição Química da Mistura dos Óleos e do Biodiesel	60
3.8 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho	61
3.9 Viscosidade	61
3.10 Termogravimetria (TG).....	61
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	63
4.1 Caracterização Físico-Química dos Óleos de Milho, Algodão e da Mistura (Milho e Algodão).....	63
4.2 Caracterização da Peneira Molecular MCM-41	64
<i>4.2.1 Análise dos Difrátogramas de Raios-X (DRX)</i>	<i>64</i>
4.3 Composição Química da Mistura dos Óleos e do Biodiesel	65
4.4 Caracterização Físico-Química do Biodiesel Etilico	67
4.5 Análises dos Espectros de Absorção na Região do Infravermelho.....	69
4.6 Comportamento Reológico.....	71
4.7 Perfil Termogravimétrico	72
5 CONCLUSÕES	78
6 SUGESTÕES.....	81
7 REFERÊNCIAS	83

APÊNDICES 92

ANEXOS 95

INTRODUÇÃO

1 INTRODUÇÃO

A descoberta do petróleo e toda a sua potencialidade energética desencadearam no início do século XX, uma nova revolução industrial, representada principalmente, pelo advento dos primeiros veículos movidos a motor de combustão por compressão interna, desenvolvido por Rudolf Diesel.

No entanto, a maior parte de toda a energia consumida no mundo provém do petróleo, do carvão e do gás natural. Essas fontes são limitadas e com previsão de esgotamento. Com uma perspectiva futura de esgotamento dessas fontes naturais de biomassa, em especial energia fóssil, sobretudo de sua impossibilidade de renovação, há uma motivação para o desenvolvimento de tecnologias que permitem utilizar fontes de energia renováveis e ecologicamente corretas (DANTAS *et al.*, 2006).

Dentre as fontes de biomassa consideradas adequadas e disponíveis para a consolidação de programas de energia renovável, os óleos vegetais e gorduras animais aparecem como uma excelente alternativa para substituição ao óleo diesel, quando sofrem um processo de transformação em ésteres de ácidos graxos, que resultam na composição do biodiesel (FERRARI *et al.*, 2005).

No Brasil, os estudos acerca de combustíveis alternativos iniciaram na década de 70, com a experiência do Proálcool, o qual foi implementado em razão do choque do petróleo (PLÁ, 2002). A ideia de utilizar o biodiesel no Brasil surgiu na Universidade Estadual do Ceará, nos últimos anos da década de 70.

O uso do biodiesel como combustível, além de reduzir a dependência em relação ao petróleo, a produção do biocombustível fortalece o agronegócio e cria um novo mercado para óleos vegetais, podendo se tornar um apoio às políticas governamentais na área social e ambiental, tendo em vista a contribuição que este combustível poderá representar para a atividade econômica do país.

Vargas *et al.* (1998) relatam que a utilização dos óleos vegetais no Brasil tem um futuro promissor, uma vez que o Brasil é um dos maiores produtores mundiais de soja e possui grandes perspectivas para a produção de outras sementes. Entre as várias oleaginosas que se têm conhecimento na literatura, as que apresentam um alto teor de óleo na semente são favoráveis à produção de biodiesel. Dentre estas, pode-se destacar as sementes oleaginosas de soja, amendoim, girassol, babaçu, milho, canola (colza), mamona e algodão.

Entretanto, a dependência de uma única variedade de oleaginosa pode representar um gargalo na cadeia produtiva do biodiesel. Desta forma, salienta-se a importância do uso de mistura de diferentes variedades de oleaginosas, pois através deste artifício o produtor do biodiesel não ficará na dependência de uma única oleaginosa, podendo interagir com outros produtores formando uma cooperativa de produção, mantendo assim a realimentação deste setor. Com isso, além de minimizar problemas de entressafra, que poderá ocorrer na produção agrícola, destinada a produção de biodiesel, evitará a descontinuidade na produção deste biocombustível.

Silva *et al.* (2008) relatam que a rota tecnológica mais utilizada para produção do biodiesel, tem sido a catálise homogênea, porém neste método convencional a remoção destes catalisadores do produto final, requer uma grande quantidade de água de lavagem, além disso, o emprego de hidróxido de sódio e potássio exige matéria-prima de baixa acidez para evitar a formação de sabão.

Diante disso, o processo de produção de biodiesel utilizando catalisadores heterogêneos, sendo eles ácidos ou básicos, começou a ser investigada pelo fato de não necessitar de uma etapa de neutralização para remoção dos catalisadores, da possibilidade de reutilização do catalisador no processo, além do fato de que ao final do processo de transesterificação do óleo obtém-se uma glicerina de alta pureza (acima de 98%) com aspecto límpido, incolor.

1.1 Objetivos

1.1.1 Objetivo Geral

Obter e caracterizar o biodiesel etílico derivado da mistura de óleos de milho e algodão utilizando catalisador homogêneo e heterogêneo.

1.1.2 Objetivos Específicos

- Obter o biodiesel etílico derivado da mistura dos óleos de milho e algodão pelas rotas homogênea e heterogênea;
- Sintetizar e caracterizar a peneira molecular MCM-41 e 1% Mo/MCM-41;
- Caracterizar a mistura dos óleos e o biodiesel etílico através das propriedades físico-químicas e utilizando as técnicas de Cromatografia Gasosa e Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho;
- Analisar o comportamento reológico da mistura dos óleos e do biodiesel etílico;
- Estudar o perfil de decomposição térmica da mistura dos óleos e do biodiesel etílico através da termogravimetria (TG).

REVISÃO
BIBLIOGRÁFICA

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Óleos e Gorduras

Os óleos e gorduras são substâncias insolúveis em água (hidrofóbicas) de origem animal, vegetal ou mesmo microbiana, formadas predominantemente de produtos de condensação entre glicerol e ácidos graxos chamadas de triacilglicerídeos (MORETTO e FETT, 1998).

A diferença entre óleos (líquidos) e gorduras (sólidas), à temperatura ambiente, está na proporção de grupos acila saturados e insaturados presentes nos triacilglicerídeos, já que os ácidos graxos correspondentes representam mais de 95% da massa molecular dos seus triacilgliceróis (MORETTO e FETT, 1998). Os triacilgliceróis constituídos em grande parte por ácidos graxos saturados têm pontos de fusão altos. Por outro lado, os triacilgliceróis com alta proporção de ácidos graxos insaturados e poliinsaturados têm pontos de fusão mais baixos.

Os ácidos graxos saturados organizam-se com facilidade em cristais e como as atrações de Van der Waals são fortes, eles possuem pontos de fusão relativamente elevados. Os pontos de fusão aumentam com o aumento do peso molecular. A configuração cis da ligação dupla de um ácido graxo insaturado impõe uma curva rígida à cadeia de carbono que interfere com a organização cristalina, causando a redução da atração de Van der Waals, entre as moléculas. Conseqüentemente, ácidos graxos insaturados possuem pontos de fusão (Tabela 2.1) mais baixos (SOLOMONS, 2002).

TABELA 2.1
Principais ácidos graxos presentes em óleos e gorduras

Fórmula	Nome Trivial	PF (°C)
Ácidos Graxos Saturados		
$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-COOH}$	Butírico	-5,3
$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_4\text{-COOH}$	Capróico	-3,2
$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_6\text{-COOH}$	Caprílico	16,5
$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_8\text{-COOH}$	Cáprico	31,0
$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_{10}\text{-COOH}$	Láurico	45,0
$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_{12}\text{-COOH}$	Mirístico	54,0
$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_{14}\text{-COOH}$	Palmítico	63,0
$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_{16}\text{-COOH}$	Esteárico	70,0
$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_{18}\text{-COOH}$	Araquídico	76,1
$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_{20}\text{-COOH}$	Behênico	80,0
Ácidos Graxos Insaturados		
$\text{CH}_3\text{(CH}_2\text{)}_3\text{CH=CH-(CH}_2\text{)}_7\text{-COOH}$	Palmitoléico	32,0
$\text{CH}_3\text{(CH}_2\text{)}_3\text{CH=CH-(CH}_2\text{)}_7\text{-COOH}$	Oléico	4,0
$\text{CH}_3\text{(CH}_2\text{)}_4\text{-CH=CH-CH}_2\text{-CH=CH-(CH}_2\text{)}_7\text{CO}_2\text{H}$	Linoléico	-5,0
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH=CH-CH}_2\text{-CH=CH-CH}_2\text{-H=CH(CH}_2\text{)}_7\text{CO}_2\text{H}$	Linolênico	-11,0

Fonte: Adaptado de Santos, 2008

2.2 Matérias Primas para a Produção de Biodiesel

As matérias primas para a produção de biodiesel podem ter as seguintes origens: óleos vegetais, gorduras de animais, óleos e gorduras residuais.

- *Óleos Vegetais* – Todos os óleos vegetais, enquadrados na categoria de óleos fixos ou triacilglicerídicos, podem ser transformados em biodiesel. Dessa forma, poderiam constituir matéria prima para a produção do biodiesel, os óleos das seguintes espécies vegetais: grão de amendoim, polpa do dendê, amêndoa do coco de babaçu, caroço do algodão, semente de girassol, baga de mamona, semente de maracujá, caroço de oiticica, entre muitos outros vegetais em forma de sementes, amêndoas ou polpas.

Os óleos essenciais, não são apropriados como matérias-primas para a produção de biodiesel, devido serem óleos voláteis constituídos de misturas de terpenos e fenóis, dentre outras substâncias aromáticas. No entanto, alguns óleos essenciais podem ser utilizados, *in natura*, em motores do ciclo a diesel, especialmente em mistura com o óleo diesel fóssil e/ou com o biodiesel. Além disso, podem ser usados como matéria-prima para o biodiesel, como é o caso do óleo da andiroba. São exemplos de óleos essenciais: o óleo de pinho, o óleo da casca de laranja, o óleo de andiroba, o óleo de marmeleiro, o óleo da casca da castanha de caju e outros (PARENTE, 2003).

- *Gorduras de Animais* – Os óleos e gorduras de animais possuem estruturas químicas semelhantes as dos óleos vegetais, sendo moléculas triacilglicerídicas de ácidos graxos. As diferenças estão nos tipos e distribuições dos ácidos graxos combinados com o glicerol (CANDEIA, 2008).

Portanto, as gorduras de animais, pelas suas estruturas químicas semelhantes as dos óleos vegetais fixos, também podem ser transformadas em biodiesel. As gorduras de animais possíveis de serem transformados em biodiesel são: sebo bovino, óleos de peixes, óleo de mocotó, banha de porco, entre outras matérias graxas de origem animal.

- *Óleos e Gorduras Residuais* – Além dos óleos e gorduras virgens, constituem também matéria prima para a produção de biodiesel, os óleos e gorduras residuais, resultantes de processamentos domésticos, comerciais e industriais, como: lanchonetes, restaurantes e cozinhas industriais, comerciais e domésticas (frituras de alimentos); os esgotos ricos em matéria graxa, possível de extraírem-se óleos e gorduras; águas residuais de processos de indústrias de alimentos, como de pescados, couro etc. (PARENTE, 2003).

Diante de toda diversidade de matéria graxa promissoras para a produção do biodiesel no Brasil, faz-se necessárias avaliações perante as suas reais potencialidades tecnológicas, econômicas e agrícolas, levando em consideração as características da regionalização (Figura 2.1).

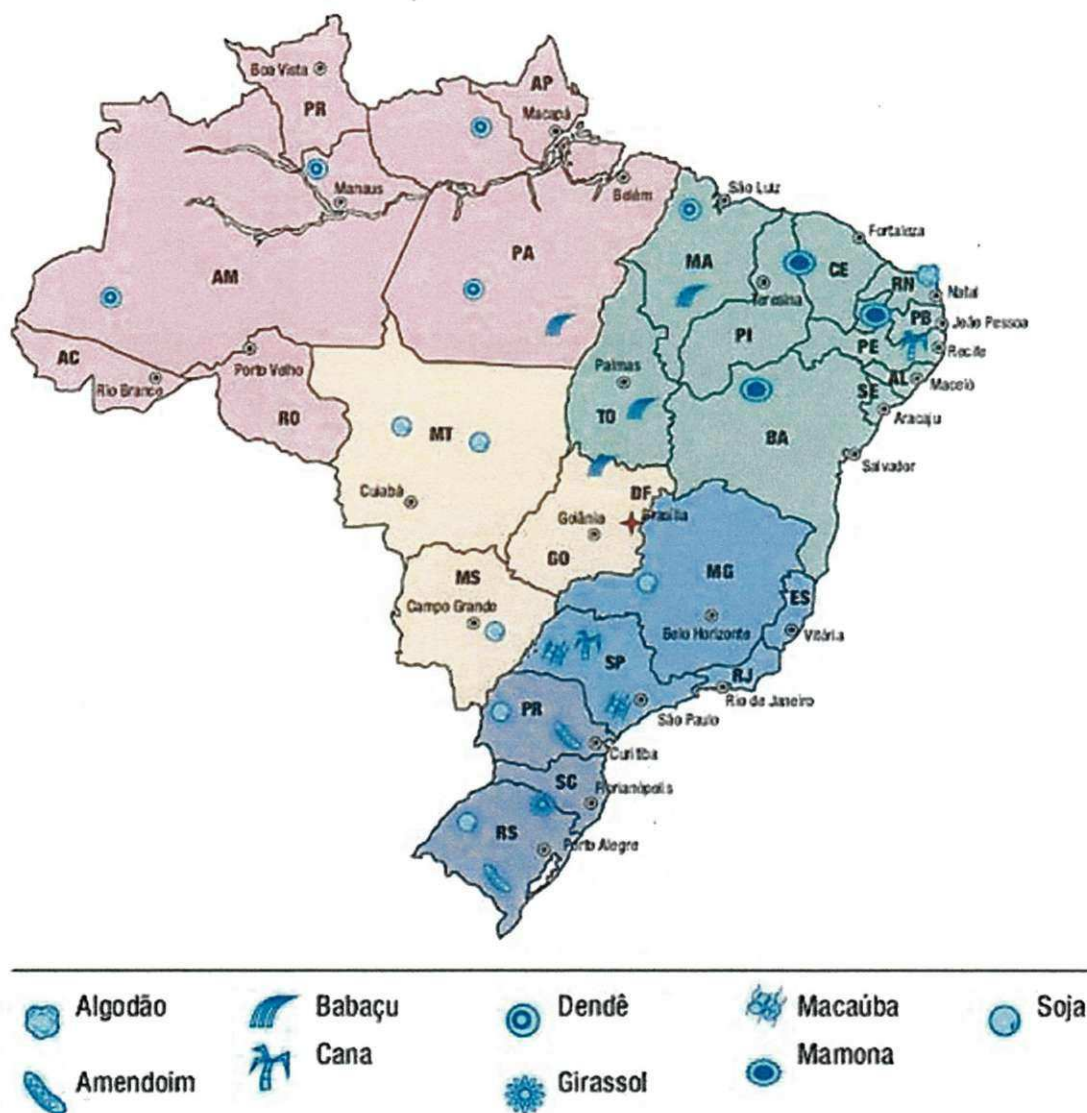


Figura 2.1 Principais oleaginosas cultivadas nas diferentes regiões do Brasil

Fonte: Atlas de Biodiesel, 2008

2.3 Óleo de Milho

O milho (*Zea mays*) é uma planta pertencente à família das gramíneas e é provavelmente o grão mais antigo cultivado nas Américas. Originário provavelmente do México Central, onde há evidências arqueológicas de seu uso, com o descobrimento das Américas foi introduzido na Europa, África e Ásia.

Os principais ácidos graxos que compõem o óleo de milho são: linoléico (59,8%); oléico (25,8%); palmítico (11%); esteárico (1,7%) e linolênico (1,1%) (DANTAS, Manoel,

2006). As condições ambientais podem afetar a composição em ácidos graxos do óleo de milho, o qual é considerado uma excelente fonte de ácidos graxos essenciais.

O milho possui de 8 a 10% de óleo no grão, com 61-78% referente ao conteúdo de amido e 6-12% referente ao conteúdo de proteína (DANTAS *et al.*, 2006).

Os maiores produtores mundiais de milho são os Estados Unidos com 38,5% e a China com 20,9%. O Brasil é o terceiro maior produtor de milho e sua produção corresponde a 6,1% da produção mundial. Os estados líderes na produção são: São Paulo e Paraná (ATLAS SOCIOECONÔMICO RIO GRANDE DO SUL, 2008).

Segundo dados do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE) (2008), o principal destaque da safra de 2007 foi o milho, com um crescimento de quase 9,2 milhões de toneladas (21,5%) em relação a 2006. Impulsionado pelo avanço dos preços do mercado externo, os produtores brasileiros ampliaram em 11,5% a área cultivada, principalmente na segunda safra. Além disso, o milho de primeira safra apresentou um rendimento médio superior ao de 2006. O aquecimento dos preços do milho no mercado externo deveu-se ao fato de os Estados Unidos, maior produtor e exportador mundial, destinar parte de sua produção para a fabricação de etanol, com o objetivo de diminuir a dependência do petróleo, que tem atingido preços elevados.

De acordo com o levantamento da Companhia Nacional de Abastecimento (CONAB) (2008), o milho foi o principal produto da safra de grãos da Paraíba. No período 2007/2008, a colheita rendeu 87 mil toneladas, aproximadamente 76% mais do que na safra anterior.

2.4 Óleo de Algodão

O algodoeiro herbáceo (*Gossypium hisutum*) é uma planta pertencente à família malvacea. É originário da Índia, tendo-se expandido, através do Irã e da Ásia ocidental, em direção ao norte e oeste. O algodão que é considerado o mais importante das fibras têxteis naturais ou artificiais, é também a planta de aproveitamento mais completo e que oferece os mais variados produtos de utilidade (GONDIM-TOMAZ *et al.*, 1998).

A semente ou caroço é o subproduto do beneficiamento da fibra, e constitui uma das principais matérias-primas para a indústria de óleo comestível. Do processamento da semente,

visando à obtenção do óleo, surgem inúmeros subprodutos, tais como torta e farelo, ricos em proteínas e bastante utilizados no preparo de rações animais.

A qualidade do óleo depende da variedade das condições edafoclimáticas e do estágio final de maturação da semente (MORETTO e ALVES, 1986). Trata-se do óleo vegetal mais antigo produzido industrialmente, tendo sido consumido em larga escala no Brasil e reduzido com o aumento da produção de soja.

A semente de algodão contém em média 14 a 25% de óleo (BELTRÃO, 1999), o qual 1-2% é de ácido graxo mirístico, 18-25% de palmítico, 1-25% de esteárico, 1-2 de palmitoléico, 17-38% de oléico e 45-55% de linoléico (SOLOMONS, 2002).

De acordo com os dados do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE) (2008), o algodão herbáceo também apresentou recuperação em 2007, com um crescimento de 41,4% na safra, conseqüência da ampliação da área plantada e do melhor rendimento. O gráfico a seguir mostra a divisão percentual da produção brasileira de grãos em 2007.

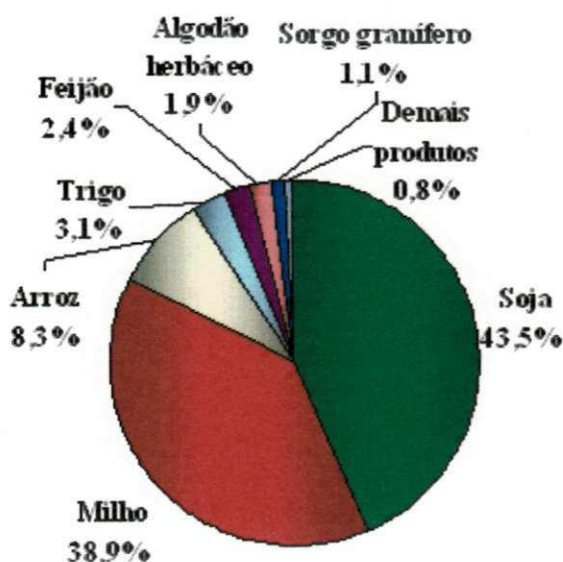


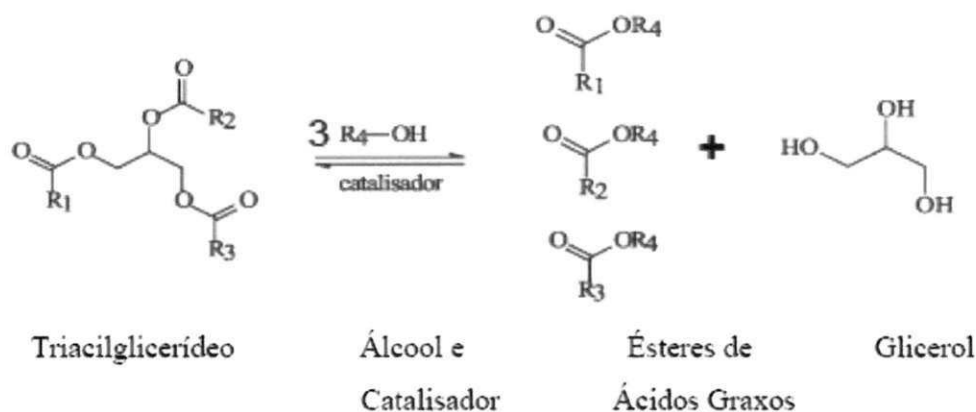
Figura 2.2 Distribuição percentual da produção obtida de cereais, leguminosas e oleaginosas

Fonte: IBGE – Produção Agrícola Municipal, 2008

Segundo dados da Companhia Nacional de Abastecimento (CONAB) (2008), a produção de caroço de algodão, na Paraíba, foi a que mais cresceu: 121% em comparação à safra passada. A última colheita rendeu 2,7 mil toneladas de caroço de algodão.

2.5 Reação de Transesterificação

De um modo geral chama-se transesterificação a reação de um óleo ou gordura (lipídeo) com um álcool para produzir um éster e um co-produto, o glicerol. A reação mostra o processo de transesterificação aplicado na obtenção do biodiesel.

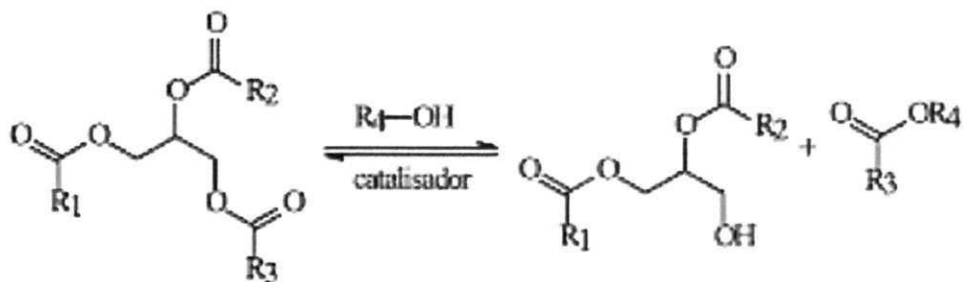


Sendo que R_1 , R_2 e R_3 representam as cadeias carbônicas dos ácidos graxos e R_4 o grupo alquil do álcool.

Fonte: CANDEIA, 2008

Nesta reação são necessários três moles de álcool por cada mol de triacilglicerídeo (VARGAS *et al.*, 1998). Na prática, é sempre utilizado um excesso de álcool de modo a deslocar a reação para o lado dos produtos e permitir a separação do glicerol formado (DANTAS, Manoel, 2006).

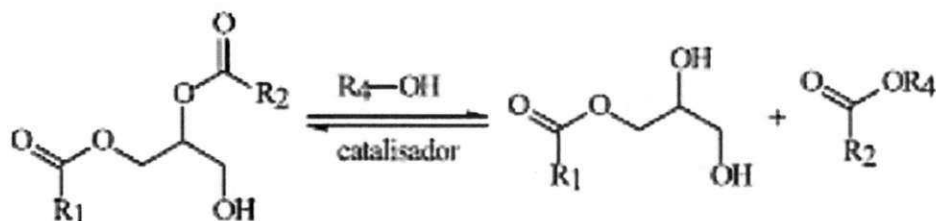
O processo global de transesterificação de óleos vegetais e gorduras é uma seqüência de três reações reversíveis e consecutivas em que os monoacilglicerídeos e os diacilglicerídeos são os intermediários.

1ª Etapa:

Triacilglicerídeo

Diacilglicerídeo

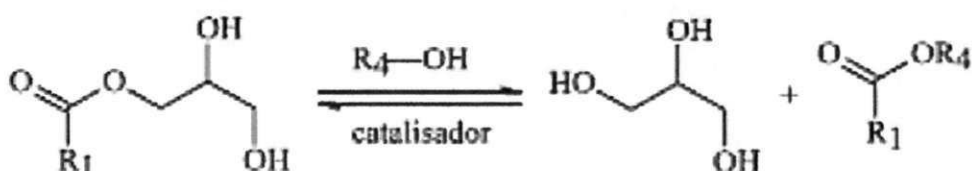
Éster de ácido graxo

2ª Etapa:

Diacilglicerídeo

Monoacilglicerídeo

Éster de ácido graxo

3ª Etapa:

Monoacilglicerídeo

Glicerol

Éster de ácido graxo

Fonte: Adaptado de Candeia, 2008

A reação de transesterificação é afetada por tipo e quantidade de álcool e catalisador, agitação da mistura, temperatura e tempo de duração da reação.

A utilização de etanol pode ser atrativa do ponto de vista ambiental, uma vez que este álcool pode ser produzido a partir de uma fonte renovável e, ao contrário do metanol, não levanta tantas preocupações relacionadas com a toxicidade. No entanto, a utilização de etanol

implica que este esteja isento de água, assim como que o óleo utilizado como matéria-prima apresente um baixo conteúdo de água, pois caso contrário a separação da glicerina será difícil (DANTAS, Hérmesson, 2006).

Com relação aos catalisadores, a transesterificação pode ser realizada tanto em meio ácido quanto em meio básico (FANGRUI e HANNA, 1999). Porém, ela ocorre de maneira mais rápida na presença de um catalisador alcalino do que na presença da mesma quantidade de catalisador ácido, observando-se maior rendimento e seletividade, além de apresentar menores problemas relacionados à corrosão dos equipamentos (FERRARI *et al.*, 2005).

2.6 Álcoois Primários

O álcool metílico e etílico são os álcoois primários mais produzidos em escala industrial e seus usos nas reações de transesterificação têm sido freqüentes.

A rota metílica possui as desvantagens do metanol que, embora possa também ser produzido a partir de biomassa, é tradicionalmente obtido de fontes fósseis, sendo que, uma eventual alta na demanda por metanol não poderia ser prontamente suprida pelo atual ritmo da produção industrial brasileira. Além disso, o metanol é um reagente de alta toxicidade (WRIGHT *apud* SILVA, 2005).

O álcool etílico apresenta como desvantagem, possuir uma cadeia mais longa que o metanol, tornando os ésteres etílicos produzidos mais miscíveis na glicerina, prejudicando a separação de fases. Outro inconveniente do etanol é a presença de um maior teor em água, fato prejudicial para o processo de transesterificação, mas que pode ser evitado utilizando-se etanol anidro, cujo processo produtivo industrial brasileiro já está bastante consolidado. Mas as grandes vantagens do etanol para o Brasil é que além de ser menos tóxico que o metanol, é um combustível renovável produzido a preços competitivo (SILVA, 2005).

É importante salientar que diferentemente dos ésteres metílicos, os ésteres etílicos são de considerável importância estratégica, pois são oriundos da biomassa (óleos vegetais e etanol de cana-de-açúcar), o que poderia garantir a auto-sustentabilidade com relevância ambiental positiva.

2.7 Biodiesel

No Brasil, a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) através da Lei nº 11097 de 13 de Janeiro de 2005 (que dispõe da matriz energética brasileira) definiu o biocombustível como sendo: “Combustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna ou, conforme regulamento, para outro tipo de geração de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustível de origem fóssil”. Já para o biodiesel a definição na mesma Lei é: “Biocombustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão ou, conforme regulamento, para outro tipo de geração de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustíveis de origem fóssil”. Quimicamente, o biodiesel pode ser definido como um combustível alternativo constituído por ésteres alquílicos de ácidos carboxílicos de cadeia longa, proveniente de fontes renováveis como óleos vegetais ou gorduras animais, que podem ser utilizados diretamente em motores de ignição por compressão (motores do ciclo diesel) (SILVA, 2005).

O biodiesel é um combustível renovável e biodegradável, ambientalmente correto, sucedâneo ao óleo diesel mineral e constituído de uma mistura de ésteres metílicos ou etílicos de ácidos graxos, obtido da reação de transesterificação de qualquer triacilglicerídeo com um álcool de cadeia curta, metanol ou etanol (PARENTE, 2003), na presença de um catalisador.

As vantagens do biodiesel frente ao diesel mineral são muitas, dentre as quais convém ressaltar as seguintes características:

- O biodiesel é isento de enxofre e compostos aromáticos (WANG *et al.*, 2000), proporcionando uma combustão mais limpa e sem formação de SO₂ (gás que provoca a formação de chuva ácida) e de compostos cancerígenos (hidrocarbonetos policíclicos aromáticos);
- O biodiesel possui um maior ponto de fulgor (temperatura mínima na qual a mistura combustível-ar torna-se inflamável) que o diesel mineral, (FERNANDO e HANNA, 2001) o que significa que o biodiesel não é inflamável nas condições normais de transporte, manuseio e armazenamento, proporcionando uma maior segurança em sua utilização;
- A composição química e a presença de oxigênio (teor médio em torno de 11%) no biodiesel contribuem para uma combustão mais completa e eficiente em relação ao

diesel mineral, o que implica numa diminuição nos principais resíduos – material particulado (66%), hidrocarbonetos (45%) e monóxido de carbono (CO) (47%) (McCORMICK *et al.*, 2001);

- O biodiesel possui uma viscosidade apropriada para a queima nos motores diesel, aspecto que se reflete no mecanismo de atomização do jato de combustível (sistema de injeção) no processo de combustão (FERNANDO e HANNA, 2001);
- O biodiesel é biodegradável, não tóxico e possui uma excelente capacidade lubrificante, proporcionando uma maior vida útil aos equipamentos dos motores diesel nos quais for empregado (COSTA NETO *et al.*, 2000).

A seguir, estão apresentados alguns aspectos que reforçam a necessidade de se viabilizar a introdução do biodiesel como combustível na matriz energética brasileira:

- *Aspecto Ambiental* – O gás carbônico liberado durante a combustão do biodiesel nos motores poderia ser reabsorvido durante a fase de crescimento das próprias plantas oleaginosas utilizadas para a obtenção dos óleos vegetais (Figura 2.3), favorecendo a fixação do carbono atmosférico como matéria orgânica, diminuindo o teor de gás carbônico (CO₂) na atmosfera e reduzindo o aquecimento global (RABELO, 2001);

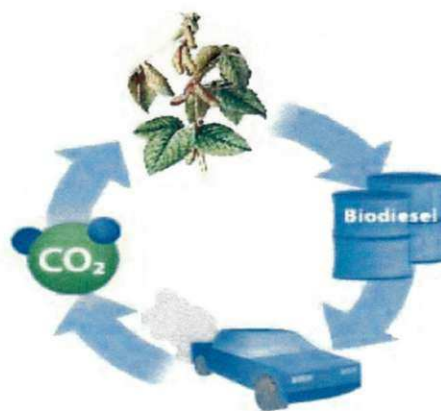


Figura 2.3 Ciclo do carbono

Fonte: Ghesti, 2006

- *Aspecto Tecnológico* – O uso comercial do biodiesel promoverá o aprimoramento de tecnologias, fortalecendo a indústria nacional de serviços. Além disso, não haveria a necessidade de adaptação dos motores do ciclo diesel com injeção direta de combustível, sendo que a utilização do biodiesel (especificado dentro das normas de

qualidade para o biodiesel) puro ou misturado com o diesel mineral melhoraria o desempenho dos motores onde fosse empregado (SILVA, 2005);

- *Aspecto Social* – A utilização comercial do biodiesel no Brasil considera a diversidade de oleaginosas existente em cada região, possibilitando o melhor aproveitamento do solo disponível no país (PARENTE, 2003 e SILVA, 2005). Através da produção de biodiesel pode-se gerar mais empregos no setor primário evitando assim o fluxo migratório para as cidades;
- *Aspecto Econômico* – O uso do biodiesel a partir da mistura chamada B2 (2% de biodiesel e 98% de diesel mineral) é capaz de gerar um grande mercado interno potencial, possibilitando ganhos à balança comercial com a redução das importações de petróleo. O biodiesel poderá também ser utilizado para a geração e abastecimento de energia elétrica em comunidades isoladas e dependentes de geradores movidos a óleo diesel mineral. A produção do biodiesel proporcionará geração de renda, com mais empregos no campo e na indústria a partir do plantio das matérias-primas, da assistência técnica rural, transporte e distribuição do biocombustível (ALBUQUERQUE, 2006). Além disso, no processo da transesterificação resulta como co-produto a glicerina, sendo seu aproveitamento outro aspecto importante na viabilização do processo da produção do biodiesel, fazendo com que ele se torne competitivo no mercado de combustíveis. Por outro lado, a glicerina pode ser utilizada na indústria de cosméticos na forma de sabonetes, cremes, hidratantes, produtos de limpeza, dentre outros.

2.8 Especificações do Biodiesel

A especificação do biodiesel é necessária para garantir a sua qualidade e é também um pressuposto para se ter um produto adequado ao uso. As especificações de normas visam dois grupos de cuidados: os que pertencem ao que se denomina “padrão de identidade” e o que se denomina “padrão de qualidade”. As normas que se direcionam para o padrão de qualidade dizem respeito ao uso do produto, com o intuito de garantir um bom desempenho do motor a diesel, sem que este sofra não conformidade. Logo, a padronização é um pré-requisito para

que o biodiesel seja introduzido no mercado comercial e as que dizem respeito ao padrão de identidade procuram assegurar que o produto não seja adulterado.

No Brasil, as especificações foram editadas pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), que regula os padrões e procedimentos, com as portarias: nº 240, a qual consiste do uso de combustíveis não especificados, isto é, aquelas cujas características não estão definidas por dispositivos legais expedidos pela ANP e a de nº 255, trata das limitações que oferece para o aproveitamento de todos os óleos vegetais que se encontram disponíveis no território nacional. No entanto, é importante destacar que a especificação define a qualidade do produto a ser utilizado puro, ou seja, sem a sua diluição com o diesel de petróleo (MOURA, 2008).

Nos EUA, a *American Society for Testing and Materials* (ASTM) especifica as características mínimas para o Biodiesel. As normas de combustíveis são os valores mínimos aceitáveis. A especificação brasileira é similar à européia e americana, com alguma flexibilização para atender às características de matérias-primas nacionais. A especificação européia determina expressamente o uso de metanol para produção de biodiesel. A especificação brasileira, como a americana, não restringe o uso de álcool etílico. O ponto essencial é que a mistura de biodiesel com diesel atenda a especificação do diesel (PORTAL DO BIODIESEL BR, 2008).

2.9 Catalisadores para a Obtenção do Biodiesel

A maior parte dos processos de produção do biodiesel, utilizam catalisadores homogêneos, tais como hidróxido de sódio (NaOH) ou hidróxido de potássio (KOH), que são solúveis em álcool. No entanto, o uso destes compostos exige que algumas etapas sejam executadas ao longo do processo produtivo: o biodiesel bruto precisa ser neutralizado dando origem a águas residuárias, os catalisadores não podem ser reutilizados e favorecem a formação de emulsões (ARZAMENDI *et al.*, 2007).

Estes problemas podem ser atenuados com o uso de catalisadores heterogêneos. Por isso, há um crescente interesse na possibilidade de substituir os hidróxidos alcalinos por catalisadores sólidos heterogêneos, insolúveis em álcool, com isso a purificação dos produtos

(biodiesel e glicerol) da reação é simplificada, como também há possibilidade da reutilização do catalisador e, conseqüentemente, menores custos de produção.

2.9.1 Catalisadores Homogêneos

Atualmente, o método mais comum para a produção de biodiesel é a transesterificação de óleos e gorduras vegetais ou animais, utilizando um álcool de cadeia curta, geralmente, o metanol ou etanol, na presença de um catalisador alcalino. Comercialmente, a rota prioritária de produção do biodiesel tem sido a catálise alcalina homogênea (CONCEIÇÃO *et al.*, 2005). Seu amplo uso se deve, principalmente, à sua eficiência na transesterificação alcalina e ao seu baixo custo.

Por outro lado, a catálise homogênea possui algumas limitações devido à formação de sabão pela neutralização dos ácidos graxos livres presente no óleo. Essas limitações são: dificuldades nas etapas de purificação do biodiesel e o seu alto custo relativo, consumo do catalisador e menor rendimento do biodiesel. Além disso, têm-se a impossibilidade de reutilização do catalisador e contaminação do biodiesel pelo mesmo (ALMERINDO, 2008).

Para os catalisadores homogêneos de uso comercial, vários estudos ambientais já foram conduzidos, envolvendo os diferentes aspectos energéticos e ambientais da sua produção e uso (DUTRA e ALMEIDA NETO, 2003).

Oliveira *et al.* (2008) estudaram a capacidade de conversão do óleo de soja via rotas metílica e etílica para produção de ésteres (metílicos ou etílicos) empregando o hidróxido de potássio (KOH) como catalisador, razão molar 1:6 (óleo:álcool) e tempo de reação de 60 minutos. Foram variadas as seguintes condições de síntese: tipo de álcool (metílico ou etílico), quantidade de catalisador (0,3; 0,5; 0,8; 1,0 e 1,5%) e a temperatura (ambiente e a 50°C) de reação. Os melhores rendimentos em ésteres obtidos (94%) foi pela rota metílica, com 0,5% de catalisador e a temperatura ambiente. O rendimento máximo em ésteres atingido pela rota etílica foi de 88%, usando 1% de catalisador e a temperatura ambiente.

Bouaid, Martinez e Aracil (2007) realizaram estudos com o óleo de girassol para produção de ésteres etílicos, utilizando uma razão molar de 1:5 (óleo:álcool), 1,5% de hidróxido de potássio (KOH), temperatura de 32°C e tempo de reação de 60 minutos. Nestas condições, obtiveram uma conversão em ésteres etílicos de 95,57%.

Vicente, Martínez e Aracil (2004), utilizaram catalisadores básicos homogêneos (metóxido de sódio, metóxido de potássio, hidróxido de sódio e hidróxido de potássio), na reação de transesterificação do óleo de girassol com a finalidade de verificar quais destes catalisadores apresentavam melhor conversão em ésteres. As reações foram realizadas nas mesmas condições de síntese: razão molar 1:6 (óleo:álcool), 1% de catalisador, temperatura de 65°C e tempo reação de três horas. Verificou-se uma alta conversão quando utilizado os catalisadores metóxidos de sódio e de potássio (99,33 e 98,46%), respectivamente. Quanto ao hidróxido de sódio e de potássio a conversão foi menor (86,71 e 91,67%), respectivamente. Os mesmos autores atribuíram essa conversão mais baixa, ao fato dos hidróxidos originarem sabões através da saponificação dos triacilglicerídeos, devido à polaridade deles.

2.9.2 Catalisadores Heterogêneos

De acordo com Corma (1995), cerca de 90% dos processos catalíticos na indústria química utilizam catalisadores heterogêneos por vantagens significativas, como:

- Menor contaminação dos produtos;
- Facilidade de separação do catalisador do meio reacional;
- Possibilidade de reaproveitamento do catalisador;
- Diminuição dos problemas de corrosão.

Segundo Rocha e Almeida Neto (2007), a comparação dos processos de produção de biodiesel utilizando catalisadores heterogêneos e homogêneos revela que os catalisadores heterogêneos apresentam um consumo de energia superior aos catalisadores homogêneos. Em uma análise comparativa é importante considerar o número de vezes em que esses catalisadores heterogêneos podem ser reutilizados na reação e, então, ponderar os gastos energéticos com base no número de reutilizações.

Os catalisadores heterogêneos encontram-se em fase de desenvolvimento e necessitam, portanto, ainda serem estudados, tanto sob a ótica da sua eficiência, quanto aos seus aspectos ambientais e econômicos.

Esses catalisadores minimizam os custos de separação e purificação dos produtos e podem ser reutilizados. Além disso, sabão não é formado através da neutralização dos ácidos graxos livres.

Silva, Adriano (2007) estudou a atividade catalítica em sistemas homogêneo (NaOH) e heterogêneo (MCM-41, 5, 10 e 15% Mo/MCM-41) na transesterificação do óleo de soja, utilizando o metanol como agente transesterificante, razão molar 1:6 (óleo:álcool), 1,0 g de catalisador homogêneo, temperatura de aproximadamente 60 °C e tempo de reação de 90 minutos. Para a rota heterogênea as condições de síntese foram: 1,6 g de catalisador, temperatura em torno de 200 °C e 60 minutos de reação. O catalisador homogêneo promoveu uma conversão de 60,89% enquanto os catalisadores MCM-41 e 5% Mo/MCM-41, 2,28% e 30,70%, respectivamente. Os catalisadores MCM-41 impregnados com 10 e 15% de MoO₃ não apresentaram atividade significativa.

Li e Rudolph (2008), ao estudarem a transesterificação de óleos vegetais utilizando o catalisador mesoporoso (MCM-41), obtiveram uma conversão em torno de 50%. A síntese foi realizada em um reator PARR 4560 com as seguintes condições: razão molar 1:3 (óleo:álcool), 1,0 g de catalisador, temperatura de 220 °C e tempo de reação de cinco horas.

2.9.2.1 Peneira Molecular MCM-41

Pesquisadores da *Mobil Oil Research and Development Corporation* fizeram em 1992, uma das descobertas mais importantes na área: a obtenção de materiais mesoporosos com tamanho e formato de poros bem definidos (Figura 2.4) e ajustáveis, na faixa de 1,5 a 10 nm, e área superficial maior que 700 m²g⁻¹ os quais foram denominados M41S (*Mobil 41: Synthesis*), uma família composta por silicatos e aluminossilicatos (MASCARENHAS *apud* SILVA, Claudia, 2007).

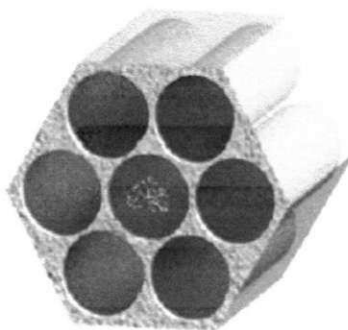


Figura 2.4 Representação esquemática da estrutura da MCM-41

Fonte: Silva, Adriano, 2007

Estes materiais apresentam características: tamanho e forma de poros bem definidos quando comparados a outros materiais mesoporosos; ajuste fino de tamanho do poro dentro de valores acima citados, alta estabilidade térmica e hidrotérmica se adequadamente condensados e um alto grau de ordenamento de poros. As paredes dos poros são amorfas e, portanto não são classificadas como zeólitas, pois estes são materiais que cristalizam quando da sua formação. Estas propriedades pouco usuais são decorrentes do processo de síntese, em que ocorre a interação de estruturas organizadas de moléculas orgânicas (surfactantes) e de espécies de silicatos em fase aquosa, o que o torna potencialmente útil como catalisador em química fina e na produção de compostos químicos em larga escala (SILVA, Claudia 2007).

Li e Rudolph (2008) relatam que o uso desse material como catalisador na reação de transesterificação deve-se ao fato desses catalisadores mesoporosos, tipo MCM-41, possuírem uma estrutura uniforme e alta área superficial, o que os torna propícios para reações envolvendo grandes moléculas orgânicas.

2.10 Técnicas de Caracterizações

2.10.1 Técnicas Termoanalíticas

As técnicas termoanalíticas têm se tornado um instrumento essencial nos estudos da cinética e mecanismo de substâncias, principalmente pelo fato de fornecer informações muitas vezes ausentes em métodos convencionais (WENDLANT, 1986).

A Tabela 2.2 indica algumas das principais técnicas termoanalíticas de acordo com a propriedade medida.

TABELA 2.2
Principais técnicas da Análise Térmica

Técnica	Propriedade	Abreviatura
Termogravimetria	Massa	TG
Termogravimetria Derivada		DTG
Análise Térmica Diferencial	Temperatura	DTA
Calorimetria Exploratória Diferencial	Entalpia	DSC
Análise Termomecânica	Propriedades Mecânicas	TMA
Análise Dinâmico Mecânica		DMA

A habilidade das técnicas de caracterizar os materiais é bastante aperfeiçoada, quando combinada com outra técnica analítica, principalmente para caracterização dos produtos gasosos liberados, sendo freqüentemente possível realizar medidas simultâneas de mais de uma propriedade, como os sistemas simultâneos Termogravimetria/Cromatografia Gasosa, Termogravimetria/Espectrometria de Massa e Termogravimetria/Cromatografia Gasosa/Espectrometria de Massa (SANTOS, 2004).

O sistema de análise avançada TG/CG/EM possui a capacidade de observar e quantificar as mudanças que ocorrem na amostra de acordo com a variação de sua massa, que está sujeita ao aquecimento a uma velocidade constante (TG) e a qualificação e quantificação da variedade de gases liberados, que são continuamente medidos e analisados (CG/EM). O sistema TG/CG/EM oferece um completo entendimento do estudo de mecanismo da decomposição térmica, através da aquisição da curva TG e de dados moleculares.

2.10.1.1 Análise Térmica

A Análise Térmica consiste em um grupo de técnicas, na qual uma propriedade física de uma substância e/ou seus produtos de reação é medida, enquanto a amostra é submetida a uma programação de temperatura.

2.10.1.2 Termogravimetria (TG)

A termogravimetria ou análise termogravimétrica baseia-se no estudo da variação de massa de uma amostra, resultante de uma transformação física (sublimação, evaporação, condensação) ou química (degradação, decomposição, oxidação) em função do tempo ou da temperatura.

A termogravimetria pode ser definida como um processo contínuo que mede a variação de massa, perda ou ganho, de uma substância ou material como uma função do tempo (a uma temperatura constante) ou em função da temperatura (MOTHÉ e AZEVEDO, 2002). Os métodos termogravimétricos mais utilizados são:

- *Dinâmico* – É o mais utilizado, pois a perda de massa é registrada continuamente à medida que a temperatura aumenta.

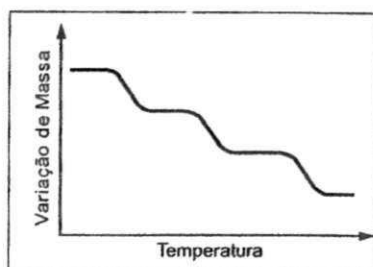


Figura 2.5 Curva TG dinâmica

Fonte: Mothé e Azevedo, 2002

- *Isotérmico* – A variação de massa da amostra é registrada em função do tempo, mantendo-se a temperatura constante.

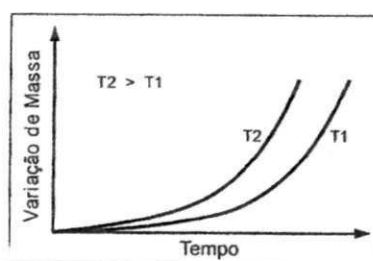


Figura 2.6 Curva TG isotérmica

Fonte: Mothé e Azevedo, 2002

- *Semi-isotérmico* – A partir do momento que começa a perda de massa da amostra ($\Delta m \neq 0$), a temperatura é mantida constante até que a massa se estabilize novamente ($\Delta m = 0$). Neste momento recomeça o aquecimento e este procedimento pode ser repetido em cada evento da decomposição.

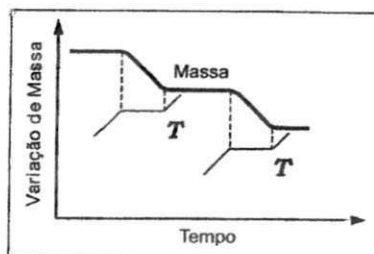


Figura 2.7 Curva TG semi-isotérmica

Fonte: Mothé e Azevedo, 2002

Quando se deseja acompanhar as variações de massa envolvidas em um experimento é essencial à aplicação da termogravimetria. Esse tipo de medida é realizada utilizando um equipamento denominado termobalança. A termobalança consiste na combinação de uma microbalança eletrônica adequada com um forno e um programador linear de temperatura, permitindo a pesagem contínua de uma amostra em função da temperatura, à medida que a amostra é aquecida ou resfriada (CONCEIÇÃO, 2004).

Os fornos, de um modo geral, são capazes de operar até 1000-1200 °C, existindo também fornos que podem operar até 1600-2400 °C. As temperaturas do forno e da amostra são determinadas com auxílio de um par termoeletrico e o sensor deve estar localizado próximo da amostra. São geralmente constituídos de alumínio, platina, níquel, quartzo, tungstênio, grafite ou cobre (SANTOS, 2004).

É possível controlar a atmosfera que envolve a amostra, podendo viabilizar o trabalho com atmosfera estática ou dinâmica à pressão ambiente, sob pressão ou a vácuo. Podem ser utilizados gases inertes (nitrogênio, argônio), oxidantes (oxigênio) ou corrosivos (DANTAS, Hérmesson, 2006).

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

2.10.1.3 Termogravimetria Derivada (DTG)

A termogravimetria derivada (DTG) é a primeira derivada da curva termogravimétrica, ou seja, a derivada da variação de massa em relação ao tempo ou temperatura. A curva DTG apresenta as informações de uma forma mais clara, sendo a área diretamente proporcional à variação de massa, levando à pronta determinação da temperatura do pico e indicando as temperaturas inicial e final do processo (GONÇALVES *et al.*, 2003).

Soares *et al.* (2008) relatam que as técnicas termoanalíticas (TG/DTG) têm se tornado um instrumento de grande relevância para determinar a estabilidade térmica do biodiesel, como também dos óleos utilizados na obtenção do mesmo, pois através desta análise verifica-se a que temperatura o óleo permanece estável. Com isso, pode-se definir a temperatura a ser utilizada na reação de transesterificação.

Diante disso, vários estudos sobre estabilidade térmica do biodiesel e de óleos vegetais foram realizados, a exemplo de Lima *et al.* (2008) que estudaram a estabilidade térmica do biodiesel derivado do óleo de algodão, Albuquerque *et al.* (2007) avaliaram a compatibilidade térmica do biodiesel de canola, soja e a mistura biodiesel/diesel e Soares *et al.* (2008) que realizaram análises termogravimétricas de ésteres etílicos provenientes do óleo de soja, girassol e nabo forrageiro.

2.10.2 *Reologia*

A reologia é a ciência associada à deformação e ao fluxo da matéria, sendo um ramo da física relacionada com a mecânica dos corpos deformáveis, envolvendo fenômenos de elasticidade, plasticidade e viscosidade (GALVÃO, 2007). As propriedades de fluxo são usualmente ilustradas utilizando gráficos da tensão de cisalhamento e da viscosidade em função da taxa de cisalhamento.

Tensão de cisalhamento é a força por unidade de área cisalhante, necessária para manter o escoamento do fluido. Uma força F aplicada tangencialmente em uma área A , sendo a interface entre a placa superior e o líquido abaixo, gera um fluxo na camada líquida. A velocidade do fluxo que pode ser mantida com uma força constante é controlada pela

resistência interna do líquido, ou seja, por sua viscosidade dinâmica (SCHRAMM *apud* SANTOS, 2008).

A taxa de cisalhamento é definida como o deslocamento relativo das partículas e está relacionada com a distância entre eles. A relação entre a tensão cisalhante e a taxa de cisalhamento define, de certo modo, o comportamento reológico dos líquidos.

Existem quatro tipos de comportamentos reológicos importantes: newtoniano, pseudoplástico, dilatante e tixotrópico (LOPES, 2007).

- *Fluidos newtonianos* – são fluidos que possuem um comportamento ideal, ou seja, seus componentes não possuem qualquer interação entre si. Apresentam viscosidades constantes para taxa de cisalhamento variadas;
- *Fluidos pseudoplásticos* – conhecidos também como fluidos não-newtonianos, são fluidos reais. A interação entre os componentes depende da velocidade de deformação causada por forças externas;
- *Fluidos dilatantes* – fenômeno oposto a pseudoplasticidade. Expansão volumétrica sob cisalhamento;
- *Fluidos tixotrópicos* – são fluidos que apresentam um fenômeno caracterizado pela diminuição da viscosidade do fluido com o tempo de aplicação de uma taxa de deformação.

A viscosidade cinemática se refere à medida indireta através do escoamento espontâneo provocado por um desnível do líquido. Neste caso, mede-se diretamente o tempo de escoamento do fluido através de um tubo cilíndrico, de dimensões conhecidas. Em seguida, transforma-se este tempo medido em viscosidade cinemática, através da sua multiplicação por um fator constante, dependente da geometria e do sistema de unidades (SANTOS, 2008).

2.10.3 Difração de Raios-X (DRX)

Dentre as várias técnicas de caracterização de materiais, a técnica de difração de raios-X é a mais indicada na determinação das fases cristalinas presentes em materiais cerâmicos. Isto é possível porque na maior parte dos sólidos (cristais), os átomos se ordenam em planos cristalinos separados entre si por distâncias da mesma ordem de grandeza dos comprimentos de onda dos raios-X.

Ao incidir um feixe de raios-X em um cristal, o mesmo interage com os átomos presentes, originando o fenômeno de difração. A difração de raios-X ocorre segundo a Lei de Bragg (Equação 2.1), a qual estabelece a relação entre o ângulo de difração e a distância entre os planos que a originam (ALBERS *apud* CABRAL, 2008).

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (\text{Eq. 2.1})$$

Onde:

- n = Número inteiro;
- λ = Comprimento de onda dos raios-X incidentes;
- d = Distância interplanar;
- θ = Ângulo de difração.

A intensidade difratada, dentre outros fatores, é dependente do número de elétrons no átomo; adicionalmente, os átomos são distribuídos no espaço, de tal forma que os vários planos de uma estrutura cristalina possuem diferentes densidades de átomos ou elétrons, fazendo com que as intensidades difratadas sejam, por consequência, distintas para os diversos planos cristalinos (KAHN, 2004).

Para auxiliar na identificação do material faz-se uma comparação sistemática com milhares de fichas de padrões armazenados em um banco de dados preparado por *Joint Committee on Powder Diffraction Standards* (JCPDS). Nestas fichas estão registradas os espaços interplanares de várias substâncias cristalinas (CABRAL, 2008).

2.10.4 Cromatografia Gasosa (CG)

A Cromatografia Gasosa (CG) é uma técnica para separação de misturas de substâncias voláteis. A amostra é vaporizada e introduzida em um fluxo de um gás adequado denominado de fase móvel (FM) ou gás de arraste. Este fluxo de gás com a amostra vaporizada passa por um tubo contendo a fase estacionária (FE) (coluna cromatográfica), onde ocorre a separação da mistura.

A fase estacionária (FE) pode ser um sólido adsorvente (Cromatografia Gás-Sólido) ou, mais comumente, um filme de um líquido pouco volátil, suportado sobre um sólido inerte (Cromatografia Gás-Líquido com Coluna Empacotada ou Recheada) ou sobre a própria parede do tubo (Cromatografia Gasosa de Alta Resolução). Na cromatografia gás-líquido (CGL), os dois fatores que governam a separação dos constituintes de uma amostra são (CHEMKEYS, 2008):

- *A solubilidade na fase estacionária (FE):* quanto maior a solubilidade de um constituinte na fase estacionária, mais lentamente ele caminha pela coluna;
- *A volatilidade:* quanto mais volátil a substância (ou, em outros termos, quanto maior a pressão de vapor), maior a sua tendência de permanecer vaporizada e mais rapidamente caminha pelo sistema.

As substâncias separadas saem da coluna dissolvida no gás de arraste e passam por um detector, dispositivo que gera um sinal elétrico proporcional à quantidade de material eluído. O registro deste sinal em função do tempo é o cromatograma, sendo que as substâncias aparecem nele como picos com área proporcional à sua massa, o que possibilita a análise quantitativa.

A cromatografia a gás é um método utilizado para a determinação de mono, di e triacilglicerídeos e ésteres totais em biodiesel de acordo com a norma ASTM 6584, na qual especifica o uso do injetor *on-column* e o detector FID (GALVÃO, 2008).

2.10.5 Análise por Infravermelho (IV)

Segundo Gomes (2005), os compostos orgânicos absorvem energia eletromagnética na região do infravermelho (IV) do espectro. A radiação infravermelha não tem energia suficiente para provocar excitação dos elétrons, mas faz com que os átomos vibrem com maior rapidez e com maior amplitude em torno das ligações covalentes que os unem. As vibrações são quantizadas e, quando ocorrem, os compostos absorvem energia IV em certas regiões do espectro.

Os espectrômetros de infravermelho são equipamentos utilizados para medir a quantidade de luz absorvida em cada comprimento de onda na região do IV. Nesses

instrumentos um feixe de luz é dividido em dois; uma das metades dos feixes passa através de uma célula transparente que contém a amostra em análise, e que pode ser sólida, líquida ou gasosa. A outra metade passa através de outra célula vazia. O instrumento opera de modo que é possível fazer uma comparação entre a intensidade dos dois feixes, em cada comprimento de onda da região. Se a amostra absorver luz num determinado comprimento de onda, a intensidade do feixe da amostra será menor do que a do feixe de referência. O espectrômetro plota os resultados na forma de um gráfico que mostra a absorção em função da frequência ou do comprimento de onda.

A localização do pico de absorção no IV pode ser especificada em unidades relacionadas com a frequência, pelo número de onda ($\bar{\nu}$) (Equação 2.2) medido em cm^{-1} ou pelo comprimento de onda (λ) medido em micrômetros (μm). O número de ondas é o número de ciclos da onda em cada centímetro da trajetória do feixe da luz e o comprimento de onda é a distância entre duas cristas sucessivas de onda (SOLOMONS e FRYHLE *apud* GOMES, 2005).

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} \quad (\text{Eq. 2.2})$$

As moléculas podem vibrar de várias maneiras. Dois átomos unidos por uma ligação covalente podem efetuar vibração de estiramento, quando os átomos se aproximam e se afastam como se estivessem presos por uma mola. Três átomos podem efetuar diferentes vibrações de estiramento e de deformação: estiramento simétrico, estiramento assimétrico, deformação no plano (cisalhamento) e deformação fora do plano (torção).

A frequência de uma vibração de estiramento no espectro de IV pode relacionar-se com dois fatores: as massas dos átomos ligados e a rigidez relativa da ligação. Sendo assim, os átomos mais leves vibram com frequências maiores do que os átomos mais pesados. As ligações triplas são mais rígidas e vibram com frequência mais alta que as ligações duplas (GOMES, 2005).

Mothé *et al.* (2005) obtiveram o biodiesel a partir de rejeito de gordura animal, e o caracterizaram por espectrometria de absorção na região do infravermelho, visando verificar o rendimento das reações e a eficiência nos processos de separação das fases, através da verificação da presença de glicerol, matérias-primas não reagidas e outros resíduos no biodiesel obtido.

*MATERIAS
E MÉTODOS*

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Síntese do Biodiesel – Rota Homogênea

Na síntese do biodiesel pela rota homogênea, utilizou-se uma razão molar de 1:6 (mistura dos óleos:álcool etílico) e 1% de hidróxido de potássio (KOH) em relação a massa da mistura dos óleos.

Inicialmente foi obtido o etóxido de potássio, misturando o álcool etílico com o hidróxido de potássio, em um erlenmeyer sob agitação constante, até a dissolução total do KOH.

Em seguida, adicionou-se o etóxido de potássio à mistura dos óleos de milho e algodão (na proporção de 1:1), com agitação magnética, para efetuar a reação de transesterificação durante um período de aproximadamente 60 minutos, a temperatura ambiente.

Ao término da reação, a mistura foi transferida para um funil de decantação, com o intuito de separar as fases (Figura 3.1). Sendo o biodiesel a fase leve e a glicerina a fase mais densa e de cor escura.

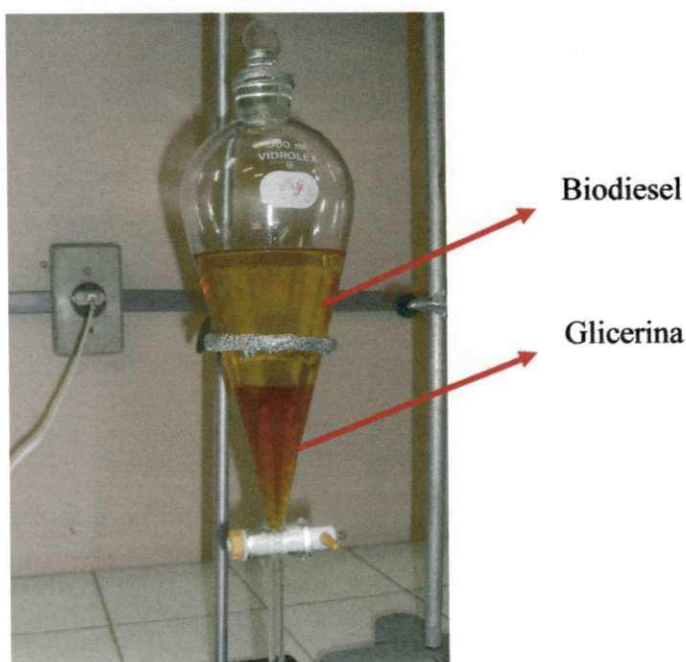


Figura 3.1 Processo de decantação do biodiesel – rota homogênea

Fonte: Arquivo pessoal

Após repouso de aproximadamente 20 horas, a glicerina foi recolhida para um béquer. Em seguida, realizou-se o processo de lavagem do biodiesel (Figura 3.2) com HCl 0,1 M e sucessivas lavagens com água destilada, utilizou-se fenolftaleína a 1%, como indicador, na fase inferior que é retirada. Esta deve estar incolor, para confirmar que o biodiesel encontra-se totalmente neutralizado. Os traços de umidade e de álcool foram eliminados através de aquecimento a 100 ° C durante uma hora, obtendo-se assim o biodiesel puro.



Figura 3.2 Processo de lavagem do biodiesel – rota homogênea

Fonte: Arquivo pessoal

Na Figura 3.3 estão representadas as etapas do processo de produção do biodiesel obtido pela rota homogênea.

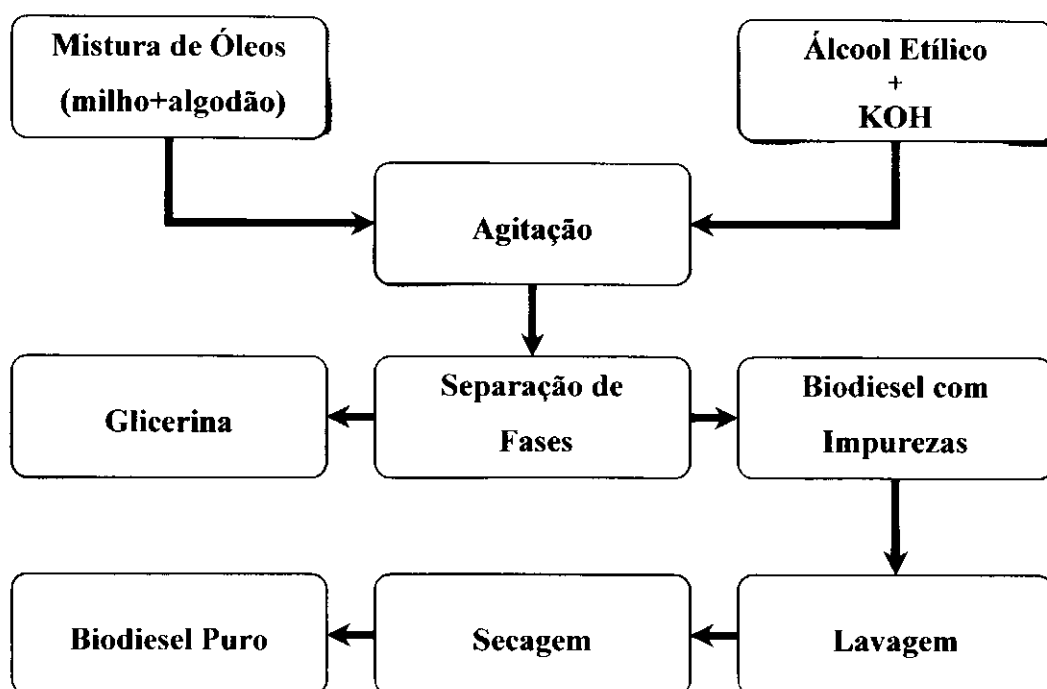


Figura 3.3 Fluxograma da produção do biodiesel – rota homogênea

3.2 Síntese da MCM-41

Reagentes:

- Hidróxido de amônio a 25% (NH₄OH);
- Brometo de hexadeciltrimetilamônio (CTABr);
- Tetraetilortosilicato (TEOS).

Procedimento:

A síntese da MCM-41 foi determinada de acordo com a metodologia utilizada por Félix (2007), que consistiu em dissolver-se 924 mL de hidróxido de amônio (NH₄OH) a 25% e 4,0 g de brometo de hexadeciltrimetilamônio (CTABr) em 198 mL de água deionizada sob agitação de aproximadamente 450 rpm. Após homogencizar a solução, por cerca de dois minutos, adicionou-se vagarosamente 19,4 mL de tetraetilortosilicato (TEOS) e deixou-se agitar até obter um pH em torno de 11,4. O tempo de agitação foi em torno de 2,5 horas.

Em seguida, o gel produzido foi filtrado (filtração a vácuo) e lavado com água deionizada, até eliminar o odor da amônia. Depois o produto retirado foi colocado para secar em estufa a 100 °C por quatro horas.

O produto reacional de cada síntese foi calcinado sob um gradiente de temperatura de 5 °C.min⁻¹, ou seja, um aumento de 100 °C na temperatura a cada 20 minutos até alcançar a temperatura de 550 °C, onde permaneceu por quatro horas.

Em cada síntese foi obtido em média 6,0 g de material, sendo que após a calcinação esse valor é reduzido, obtendo-se assim, em torno de 3,0 g de material (Figura 3.4). Foram realizadas nove bateladas para adquirir a quantidade de 27,0 g de MCM-41.



Figura 3.4 Amostra da MCM-41 calcinada

Fonte: Arquivo pessoal

3.3 Impregnação do Mo/MCM-41

Após a calcinação iniciou-se a etapa de preparação do suporte Mo/MCM-41. O MoO₃ utilizado na metodologia de espalhamento térmico sobre a superfície do MCM-41 foi obtido a partir da decomposição térmica do heptamolibdato de amônio ou HMA ((NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O).

Inicialmente 3,0 g de heptamolibdato de amônio (HMA) foram submetidos à temperatura de 350 °C por quatro horas a uma razão de aquecimento de 5 °C.min⁻¹. Após esse procedimento foi observado que a massa se manteve constante. Em seguida, iniciou-se a impregnação do MoO₃ na MCM-41 através do método de mistura física que consiste em misturar 1% de MoO₃ na MCM-41 utilizando um almofariz.

Após essa etapa foi realizada a ativação do catalisador Mo/MCM-41, a uma temperatura de 550 °C por quatro horas.

As etapas de obtenção do catalisador heterogêneo podem ser resumidas de acordo com o fluxograma apresentado na Figura 3.5.

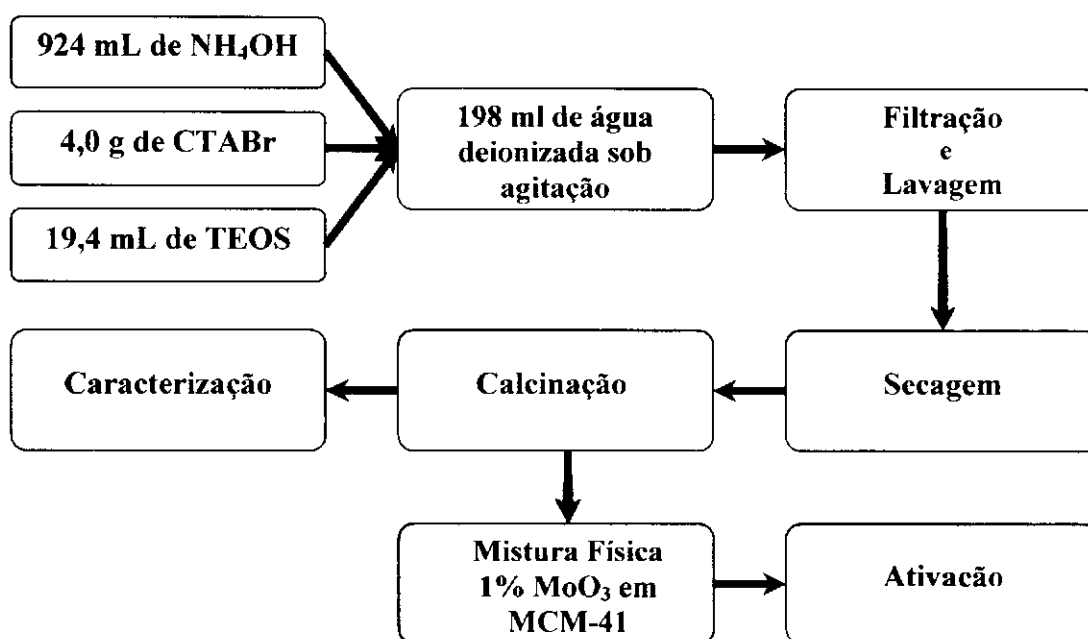


Figura 3.5 Fluxograma do processo de obtenção do catalisador heterogêneo

3.4 Caracterização da Peneira Molecular MCM-41

3.4.1 Difração de Raios-X (DRX)

As difrações de raios-X da MCM-41 e Mo/MCM-41 foram realizadas em um difratômetro SHIMADZU, modelo XRD 600, com fonte de radiação $\text{CuK}\alpha$, com varredura de $2\theta = 1,5$ a 10° e $1,5$ a 70° , respectivamente.

3.5 Síntese do Biodiesel – Rota Heterogênea

As sínteses do biodiesel pela rota heterogênea, utilizando como catalisador a peneira molecular MCM-41 e 1% Mo/MCM-41, foram realizadas em diferentes sistemas, os quais foram denominados de sistema I e II.

3.5.1 Sistema I

Na síntese do biodiesel pela rota heterogênea, utilizou-se uma razão molar de 1:9 (mistura dos óleos:álcool etílico) e 2% de catalisador (MCM-41 ou 1% Mo/MCM-41) em relação a massa da mistura dos óleos.

Em um erlenmeyer adicionou-se a mistura dos óleos, álcool e catalisador e sob agitação constante, permaneceu por aproximadamente cinco horas a temperatura de 70 °C.

Ao término da reação, a mistura foi transferida para um funil de decantação, com o intuito de separar as fases (Figura 3.6).

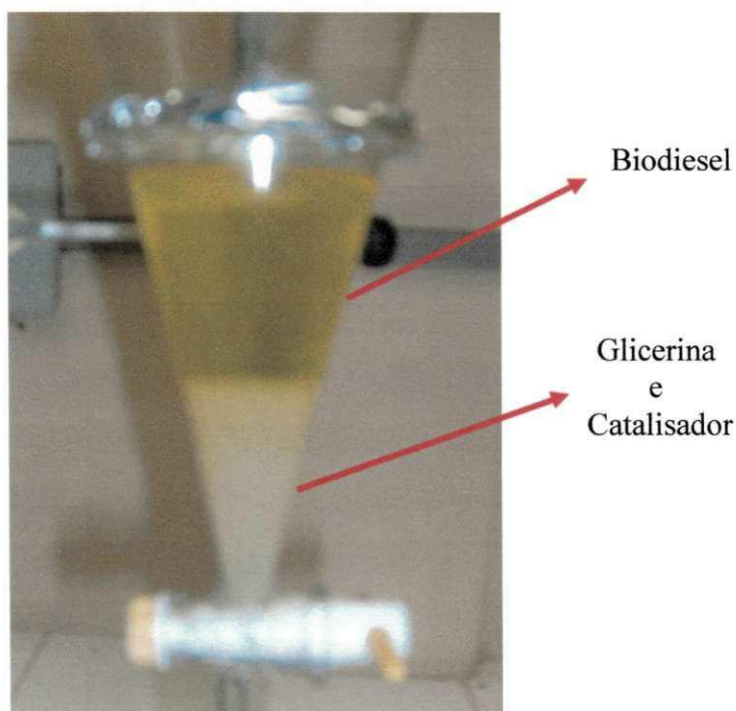


Figura 3.6 Processo de decantação do biodiesel – rota heterogênea

Fonte: Arquivo pessoal

Após repouso de aproximadamente 20 horas, efetuou-se uma filtração a vácuo. Em seguida, realizou-se o processo de lavagem do biodiesel (Figura 3.7) com água destilada. Os traços de umidade e de álcool foram eliminados através de aquecimento a 100 °C durante uma hora, obtendo-se assim o biodiesel puro.



Figura 3.7 Processo de lavagem do biodiesel – rota heterogênea
Fonte: Arquivo pessoal

3.5.2 Sistema II

No sistema II, foi utilizado um reator da marca PARR, modelo 4842. O equipamento possui um sistema de agitação, manômetro, manta externa para aquecimento e controlador de temperatura (Figura 3.8).

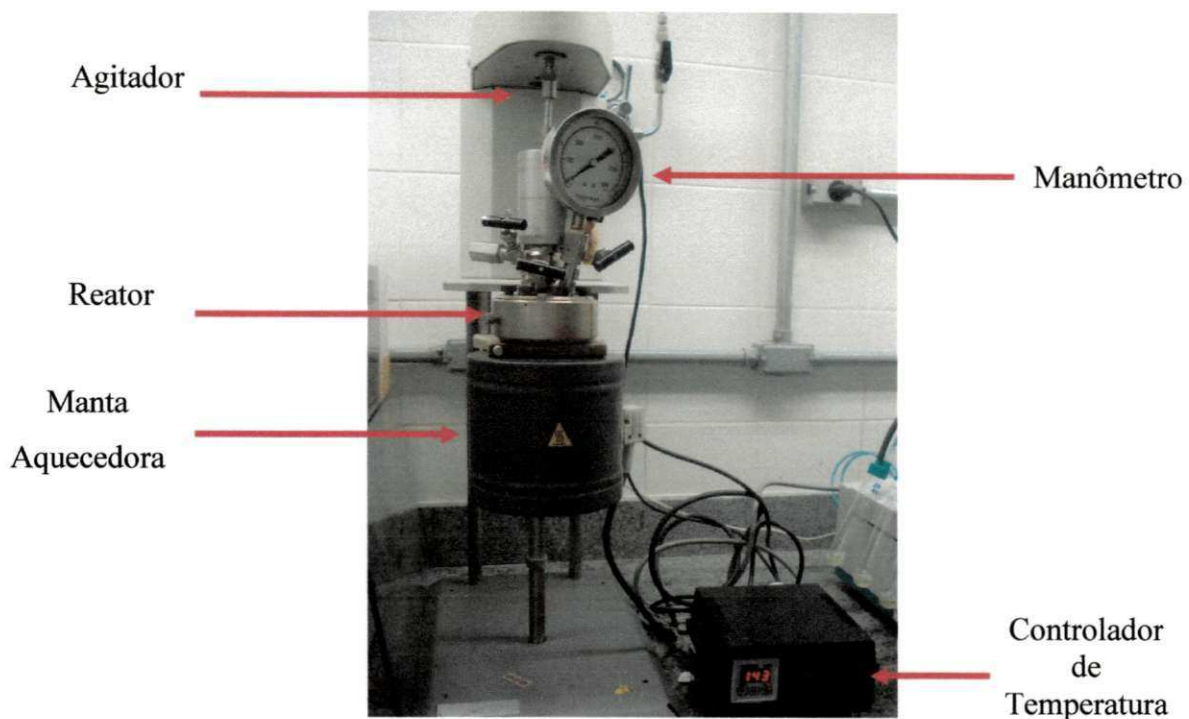


Figura 3.8 Reator utilizado para produção do biodiesel

Fonte: Arquivo pessoal

A razão molar e a concentração de catalisador utilizada foram as mesmas do sistema I. Após colocar a mistura dos óleos, álcool etílico e o catalisador heterogêneo (MCM-41 ou 1% Mo/MCM-41) no reator, o mesmo foi ajustado à temperatura 150 °C, ao atingir essa temperatura permaneceu por duas horas. O reator atingiu uma pressão oscilando em torno de 14000 Kgf/m².

Após repouso de aproximadamente 20 horas, efetuou-se uma filtração a vácuo, em seguida a lavagem com água destilada e posterior secagem em estufa a 100 °C por uma hora.

As etapas de obtenção do biodiesel obtido pela rota heterogênea estão expressas na Figura 3.9.

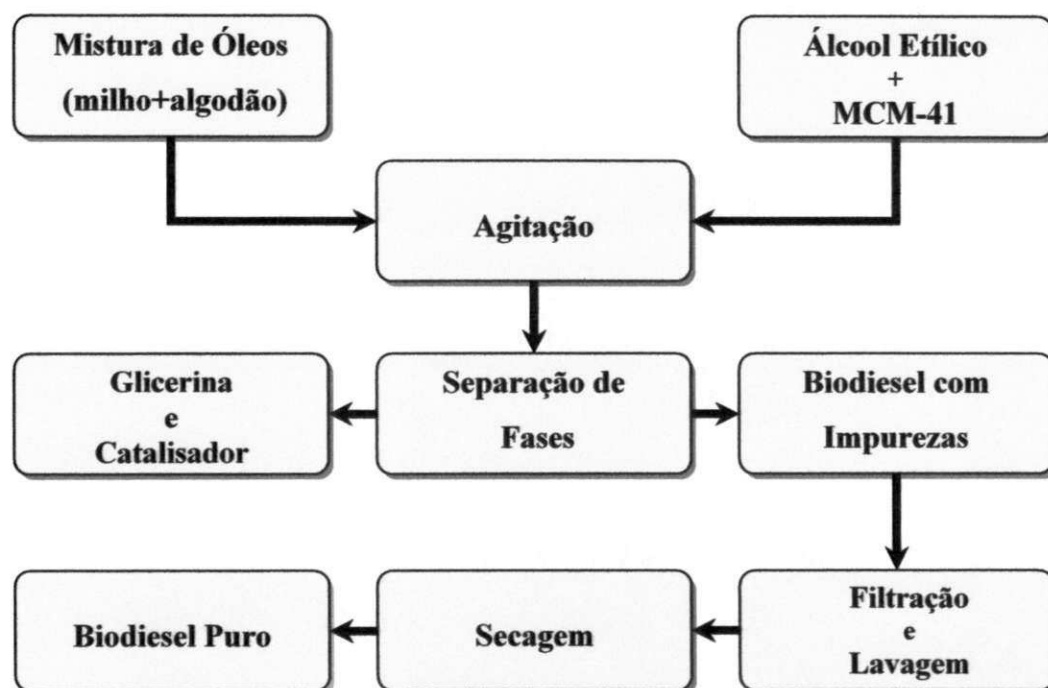


Figura 3.9 Fluxograma da produção do biodiesel – rota heterogênea

3.6 Caracterização Físico-Química

As análises dos óleos de milho, algodão e da mistura destes na proporção de 1:1 foram realizadas de acordo com as normas da *American Oil Chemists Society* (AOCS, 1985). As análises do biodiesel puro (B100) foram realizadas de acordo com as normas da *American Society of Testing and Materials* (ASTM) e Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) indicadas pelo Regulamento Técnico da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP).

3.6.1 Índice de Acidez

Reagentes:

- Mistura de éter + álcool (2:1) neutra;
- Solução aquosa de hidróxido de sódio (NaOH) 0,1 N;

- Solução alcoólica de fenolftaleína 1%.

Procedimento:

Na determinação do índice de acidez, pesou-se 2,0 g da amostra em um erlenmeyer e adicionou-se 25,0 mL da solução de éter + álcool (2:1) previamente neutralizada com uma solução de hidróxido de sódio 0,1 N. Em seguida, adicionou-se 2 gotas de indicador fenolftaleína e titulou-se com uma solução de hidróxido de sódio 0,1 N até atingir a coloração rósea.

Para calcular o índice de acidez utilizou-se a seguinte equação:

$$\text{Índice de Acidez} = \frac{V \times f \times 5,61}{P} \quad (\text{Eq. 3.1})$$

Onde:

- V = volume (mL) gasto da solução de hidróxido de sódio a 0,1 N;
- f = fator da solução de hidróxido de sódio;
- P = Peso da amostra (g).

3.6.2 Índice de Saponificação

Reagentes:

- Solução alcoólica de hidróxido de potássio (KOH) a 4%;
- Solução alcoólica de fenolftaleína 1%;
- Solução aquosa de ácido clorídrico (HCl) 0,5 N.

Procedimento:

Na determinação do índice de saponificação, pesou-se 2,0 g da amostra em um erlenmeyer e adicionou-se 25,0 mL da solução de hidróxido de potássio 4%. Em seguida, o erlenmeyer foi adaptado a um condensador de refluxo e aquecido até ebulição branda, durante 30 minutos. Logo após, adicionou-se 2 gotas de indicador fenolftaleína e titulou-se com ácido clorídrico 0,5 N até o desaparecimento da cor rósea. O mesmo procedimento foi adotado para uma amostra em branco sob as mesmas condições.

Para calcular o índice de saponificação utilizou-se a seguinte equação:

$$\text{Índice de Saponificação} = \frac{(V_2 - V_1) \times f \times 28}{P} \quad (\text{Eq. 3.2})$$

Onde:

- V_1 = volume da solução de ácido clorídrico 0,5 N gasto na titulação das amostras dos óleos (mL);
- V_2 = volume da solução de ácido clorídrico 0,5 N gasto na titulação da amostra em branco (mL);
- f = fator da solução de ácido clorídrico 0,5 N;
- P = Peso da amostra (g).

3.6.3 Índice de Iodo

Reagentes:

- Clorofórmio;
- Reativo de Hübl;
- Iodeto de potássio 10%;
- Tiosulfato de sódio 0,1N;
- Solução de amido.

Procedimento:

Dissolveu-se 0,30 g da amostra em 15 mL de clorofórmio e, sob agitação, adicionou-se 25 mL do Reativo de Hübl. A solução foi deixada em repouso por um determinado tempo à temperatura ambiente e na ausência de luz. Depois adicionou-se 15 mL de iodeto de potássio 10% e 100 mL de água destilada. Em seguida, titulou-se com uma solução de tiosulfato de sódio em presença de amido. O mesmo procedimento foi adotado para uma amostra em branco sob as mesmas condições.

Para calcular o índice de iodo utilizou-se a seguinte equação:

$$\text{Índice de lodo} = \frac{V \times f \times 1,27}{P} \quad (\text{Eq. 3.3})$$

Onde:

- V = diferença entre os números de mL de solução de tiosulfato de sódio 0,1 N gastos nas titulações;
- f = fator da solução de tiosulfato de sódio 0,1 N;
- P = Peso da amostra (g).

3.6.4 Teor de Cinzas

Procedimento:

O teor de cinzas foi obtido adicionando-se 5,0 g da amostra em cápsula de porcelana. Logo após colocou-se o conjunto na mufla, a uma temperatura de 600 °C, por um período de quatro horas. Depois colocou-se o conjunto em dessecador até atingir a temperatura ambiente.

Para calcular o teor de cinzas utilizou-se a seguinte equação:

$$\% \text{Cinzas} = \frac{A - B}{P} \times 100 \quad (\text{Eq. 3.4})$$

Onde:

- A = peso da cápsula + amostra seca (g);
- B = peso da cápsula (g);
- P = peso da amostra (g).

3.6.5 Teor de Água

O teor de água das amostras foi verificado pelo método de *Karl Fischer*, usando o titulador *Water Content Measuring Test Equipment Aquameter KFM 3000* da BAUR S.A.

Esta análise se baseia na reação quantitativa da água com uma solução anidra de dióxido de enxofre e iodo na presença de uma base orgânica em metanol.

3.6.6 Densidade

A densidade (20 °C) das amostras foi determinada segundo as normas ASTM D 1298, D – 4052 ou NBR 7148, utilizando-se um densímetro digital modelo DA – 110M fabricado pela METTLER TOLEDO.

3.7 Composição Química da Mistura dos Óleos e do Biodiesel

A cromatografia gasosa foi utilizada para determinar o teor e composição da mistura dos óleos de milho e algodão e dos ésteres no biodiesel. As análises cromatográficas das amostras foram realizadas em um Cromatógrafo SHIMADZU, modelo GCMS – QP2010, atmosfera de Hélio, coluna DB-5HT (comprimento: 30,0 m; diâmetro interno: 0,32 mm; espessura do filme: 0,1 µm), detector de massa.

A identificação dos diversos constituintes presentes nas amostras foi realizada utilizando-se o banco de dados da biblioteca *National Institute of Standards of Technology* (NIST) através do software acoplado ao sistema de análise CG/EM.

Para não ocorrer saturação na coluna com injeção direta da amostra da mistura dos óleos de milho e algodão, esta foi submetida a um processo de esterificação, segundo metodologia proposta por Hartman e Lago (1973).

O desempenho do catalisador, pela rota homogênea e heterogênea, foi avaliado quanto ao teor de mono, di e triacilglicerídeos e percentual de conversão em ésteres etílicos. As caracterizações foram determinadas por cromatografia gasosa (Shimadzu Gas Chromatograph) usando as seguintes condições: gás de arraste nitrogênio (N₂), coluna capilar, detector de ionização de chama (FID) e teste em branco com o seguinte padrão: uso de padrão interno – heptadecanoato de etila para ésteres; butanotriol e tricaprina para mono, di e triacilglicerídeos e curva de calibração com monoleína, dioleína, trioleína.

3.8 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho

As análises espectroscópicas indicarão a presença dos grupos funcionais característicos das amostras. Os espectros de absorção na região do infravermelho foram realizados em um espectrômetro de marca BOMEM, modelo MB-102, na região de 4.000 a 400 cm^{-1} , utilizando pastilhas de brometo de potássio (KBr).

3.9 Viscosidade

O estudo reológico foi realizado utilizando um viscosímetro marca BROOKFIELD, modelo LV-DVII, na temperatura de 25 °C, usando um adaptador para amostras pequenas, acoplado a um controlador de temperatura. As medidas foram realizadas em diferentes taxas de cisalhamento, a fim de se determinar o comportamento reológico das amostras.

A viscosidade cinemática a 40 °C foi realizada em um viscosímetro capilar CANNON FENSKE 520 23/300. Para efetuar esta análise foi ajustado um banho com temperatura controlada, usando água como fluido refrigerante.

3.10 Termogravimetria (TG)

A termogravimetria (TG) foi utilizada para estudar o perfil da decomposição térmica e a estabilidade térmica da mistura dos óleos de milho e algodão e do biodiesel. As curvas termogravimétricas das amostras foram obtidas em analisador térmico SHIMADZU através do método não-isotérmico de análise, na razão de aquecimento de 10 °C.min⁻¹, massa de 10,0 mg, atmosfera de ar sintético com fluxo de 100 mL.min⁻¹ e intervalo de temperatura de 28-600 °C e utilizando-se cadinhos de alumina.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização Físico-Química dos Óleos de Milho, Algodão e da Mistura (Milho e Algodão)

Foram realizadas as caracterizações físico-químicas do óleo de milho, algodão e da mistura destes, na proporção de 1:1 (Tabela 4.1). De acordo com os resultados obtidos verificou-se que os óleos estão de acordo com os padrões recomendados pela *American Oil Chemists Society* (AOCS). Através das caracterizações da mistura dos óleos de milho e algodão, verifica-se que a mesma apresenta-se com qualidade para ser convertida em biocombustível.

TABELA 4.1

Análises físico-químicas dos óleos de milho, algodão e da mistura destes

Análises	Unidades	Óleo de Milho	Óleo de Algodão	Mistura dos Óleos de Milho e Algodão
Índice de Acidez	mg KOH/g	0,32±0,04	0,32±0,01	0,32±0,01
Índice de Saponificação	mg KOH/g	195±2,50	189±5,40	194±6,10
Índice de Iodo	g/100g	115±3,20	104±4,50	109±5,50
Teor de Água	mg/Kg	864±2,30	843±7,80	851±7,70
Densidade 20 °C	Kg/m ³	912±0,01	912±0,02	912±0,02
Viscosidade Cinemática 40 °C	mm ² /s	35±0,005	35±0,01	34±0,04

Fonte: Dados do experimento

Segundo Silva (2005) a reação de transesterificação é diretamente influenciada pela qualidade do óleo. Então, para produção do biodiesel é importante que o óleo apresente, baixo índice de acidez como também baixo teor de água, pois esses parâmetros podem interferir na reação de transesterificação.

4.2 Caracterização da Peneira Molecular MCM-41

4.2.1 Análise dos Difratogramas de Raios-X (DRX)

O difratograma de raios-X da MCM-41 (Figura 4.1) é caracterizado por apresentar quatro picos de reflexão em baixo ângulo, sendo o de maior intensidade a (100) e os de menor a (110), (200) e (210), respectivamente.

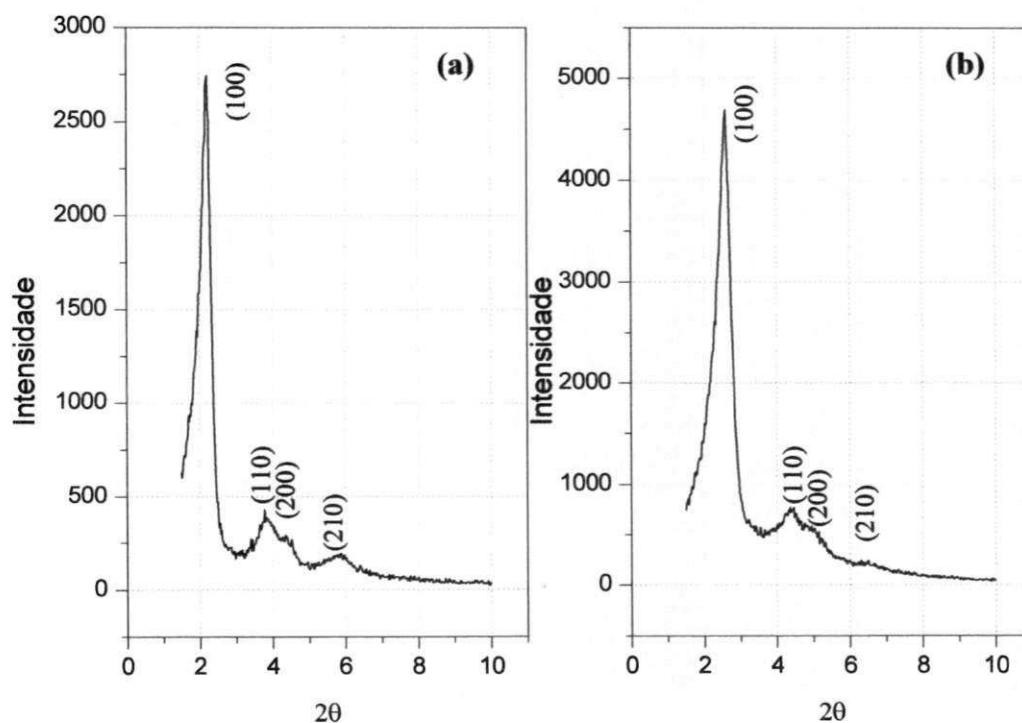


Figura 4.1 Difratograma de raios-X (a) MCM-41 sintetizada e (b) MCM-41 calcinada

Observa-se ainda que após a calcinação, a ordenação estrutural do material MCM-41 melhorou consideravelmente, o que é observado pelo aumento da intensidade do pico em (100).

O difratograma de raios-X da amostra oriunda da mistura física de 1% em peso de MoO_3 e MCM-41, após o tratamento térmico está apresentado na Figura 4.2, onde podemos observar que a fase da MCM-41 foi mantida, porém houve uma diminuição na intensidade dos picos característicos da MCM-41, o que pode ter sido ocasionado pela incorporação do

Mo. Observa-se ainda, uma ondulação na região entre 15 a 35°, aproximadamente, que corresponde as reflexões do MoO₃.

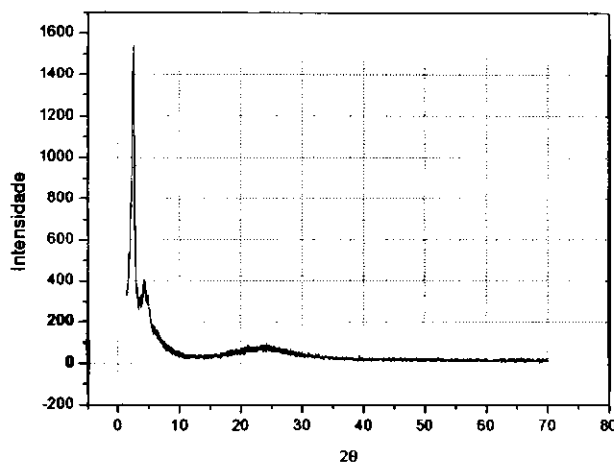


Figura 4.2 Difratoograma de raios-X da mistura física de 1% de MoO₃ em MCM-41

4.3 Composição Química da Mistura dos Óleos e do Biodiesel

A composição de ácidos graxos da mistura dos óleos de milho e algodão está apresentada na Tabela 4.2. Os principais ácidos graxos presente na mistura dos óleos são os ácidos oléico com 28,94% e linoléico com 49,70%. Dantas *et al.* (2006) e Dantas, Hérmesson (2006) também observaram a predominância destes ácidos graxos ao estudarem a composição química dos óleos de milho e algodão, respectivamente.

TABELA 4.2

Composição de ácidos graxos da mistura dos óleos de milho e algodão

Ácidos Graxos	Teor (%)
Mirístico	0,31
Palmítico	18,65
Linoléico	49,70
Oléico	28,94
Esteárico	2,40

Fonte: Dados do experimento

Conforme exposto na Tabela 4.3, verificamos que o biodiesel obtido a partir da mistura dos óleos de milho e algodão, rota homogênea, apresentou uma predominância dos ésteres oléico com 28,75% e linoléico com 50,58%. O predomínio destes ésteres foi também constatado por Bretanha *et al.* (2007) ao estudarem a produção de biodiesel a partir de óleos vegetais.

TABELA 4.3
Composição de ésteres do biodiesel etílico – rota homogênea

Ésteres	Teor (%)
Mirístico	0,23
Palmitico	18,27
Linoléico	50,58
Oléico	28,75
Esteárico	2,17

Fonte: Dados do experimento

Na Tabela 4.4 estão apresentados os teores de ésteres, mono, di e triacilglicerídeos das amostras analisadas.

TABELA 4.4
Teores de ésteres, mono, di e triacilglicerídeos do biodiesel etílico

Catalisadores	Mono (%)	Di (%)	Tri (%)	Teor de Ésteres (%)
KOH	1,13	1,79	1,80	81,23
Sistema I				
MCM-41*	0,16	2,61	87,95	-
1% Mo/MCM-41*	0,24	9,25	94,11	-
Sistema II				
MCM-41	0,17	2,67	90,94	-
1% Mo/MCM-41	4,00	19,01	42,47	-

*Amostras caracterizadas

Fonte: Dados do experimento

Candeia (2008) relata que a reação de transesterificação ocorre em três etapas. Inicialmente, a molécula de triacilglicerídeo é convertida em diacilglicerídeo, depois em monoacilglicerídeo e, finalmente, em glicerol, produzindo um mol de éster a cada etapa reacional e liberando a glicerina como co-produto.

Diante disto, podemos observar que a atividade catalítica do hidróxido de potássio (KOH) foi elevada, promovendo uma conversão em ésteres etílicos de 81,23%. Entretanto, podemos observar que o biodiesel etílico obtido pela rota heterogênea apresentou elevados teores, de modo geral, de mono, di e triacilglicerídeos, portanto pode-se afirmar que houve baixa formação de ésteres (os cromatogramas das amostras analisadas encontram-se no apêndice). Desta forma não foi possível realizar as análises do teor de ésteres em virtude de poder comprometer o equipamento utilizado.

Silva, Adriano (2007) ao estudar a transesterificação do óleo de soja pela rota heterogênea utilizando MCM-41 e 5, 10 e 15% Mo/MCM-41 também não obteve uma elevada conversão, entretanto, este mesmo autor obteve maior quebra na molécula dos triacilglicerídeos quando utilizado 5% Mo/MCM-41.

4.4 Caracterização Físico-Química do Biodiesel Etílico

As caracterizações físico-químicas do biodiesel obtido com KOH, MCM-41 e 1% Mo/MCM-41 encontram-se na Tabela 4.5, onde se observa que o biodiesel etílico obtido com KOH encontra-se de acordo com os parâmetros estabelecidos pela Resolução N° 7/2008 (Anexo) da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP).

TABELA 4.5
Análises físico-químicas do biodiesel etílico

Análises	Unidades	Biodiesel (KOH)	Biodiesel (MCM-41)	Biodiesel (1% Mo/MCM-41)	Limite ANP
Teor de Cinzas	%	0,017±0,01	0,13±0,01	0,18±0,02	0,02
Índice de Acidez	mg KOH/g	0,60±0,01	0,50±0,02	0,50±0,01	0,80
Índice de Iodo	g/100g	99,90±4,80	103±7,30	105±5,40	Anotar
Teor de Água	mg/Kg	367±6,30	437±6,30	462±9,60	500
Densidade 20°C	Kg/m ³	872±0,01	896±0,02	901±0,02	850-900
Viscosidade Cinemática 40°C	mm ² /s	4,7±0,005	30±0,01	33±0,01	3,0-6,0

Fonte: Dados do experimento

O valor do índice de iodo informa as quantidades de ligações insaturadas contida no biodiesel, e de acordo com o resultado apresentado, não ocorreu nenhum processo de oxidação significativa. Os ésteres etílicos da mistura dos óleos de milho e algodão sendo menos insaturados apresentam a vantagem de possuírem uma maior estabilidade oxidativa, diminuindo a tendência para a formação de gomas que provocariam entupimentos em mangueiras, injetores, maquinarias e pequenas tubulações.

Índice de acidez elevado pode catalisar reações intermoleculares dos triacilgliceróis, ao mesmo tempo em que afeta a estabilidade térmica do combustível na câmara de combustão. Também no caso do emprego carburante do óleo, a elevada acidez livre tem ação corrosiva sobre os componentes metálicos do motor. Foi observado que os valores de acidez na Tabela 4.5, estão abaixo dos teores permitidos.

Observa-se ainda, que a viscosidade cinemática a 40 °C do biodiesel obtido pela rota heterogênea (MCM-41 e 1% Mo/MCM-41) está acima do limite permitido pela ANP. Este resultado pode ser atribuído aos elevados teores de di e triacilglicerídeos, como foi visto na análise cromatográfica (Tabela 4.4).

4.5 Análises dos Espectros de Absorção na Região do Infravermelho

Para analisar os produtos formados na reação de transesterificação da mistura dos óleos de milho e algodão, utilizou-se a espectroscopia na região do infravermelho, avaliando as bandas características das amostras.

O espectro infravermelho da mistura dos óleos de milho e algodão antes do processo de transesterificação está exposto na Figura 4.3.

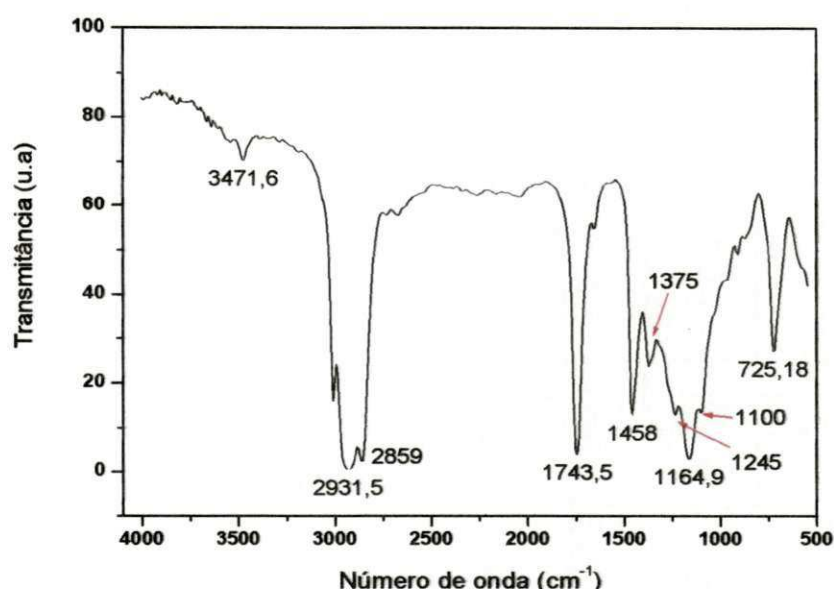


Figura 4.3 Espectro infravermelho da mistura dos óleos de milho e algodão

As bandas que aparecem em 3471 cm^{-1} referem-se à vibração de estiramento da ligação O-H. As bandas possuem intensidades fracas, indicando que a mistura dos óleos vegetais e os ésteres etílicos (Figura 4.4) possuíam baixo teor de água como já visto pela análise do teor de água.

No espectro da mistura dos óleos de milho e algodão observamos que:

- As bandas em $2931\text{-}2913$ e em 2859 cm^{-1} com forte intensidade referiram-se, respectivamente, as vibrações de estiramentos assimétricos e simétricos do grupo metileno;
- Na região de $1743\text{-}1741\text{ cm}^{-1}$ apareceu a banda com forte intensidade atribuída à vibração do estiramento do C=O;

- A banda de intensidade média que apareceu em 1458 cm^{-1} foi atribuída à deformação angular simétrica no plano do grupo metileno;
- Em 1375 cm^{-1} apareceu a banda com intensidade média referente à deformação angular simétrica C-H do grupo metila (CH_3);
- A banda de C-C(C=O)-O dos ésteres apareceu nas regiões de 1245-1243 e 1180-1164 cm^{-1} . A banda de O-C-C apareceu em 1100 cm^{-1} . Essa banda foi atribuída às vibrações de estiramentos assimétricos acoplados de C-O dos ésteres;
- A banda com fraca intensidade na região de 725-721 cm^{-1} foi atribuída à deformação angular assimétrica no plano, na qual todos os grupos metileno se deformaram em fase.

Este comportamento também foi observado por Silva (2005), ao estudar a transesterificação do óleo de andiroba.

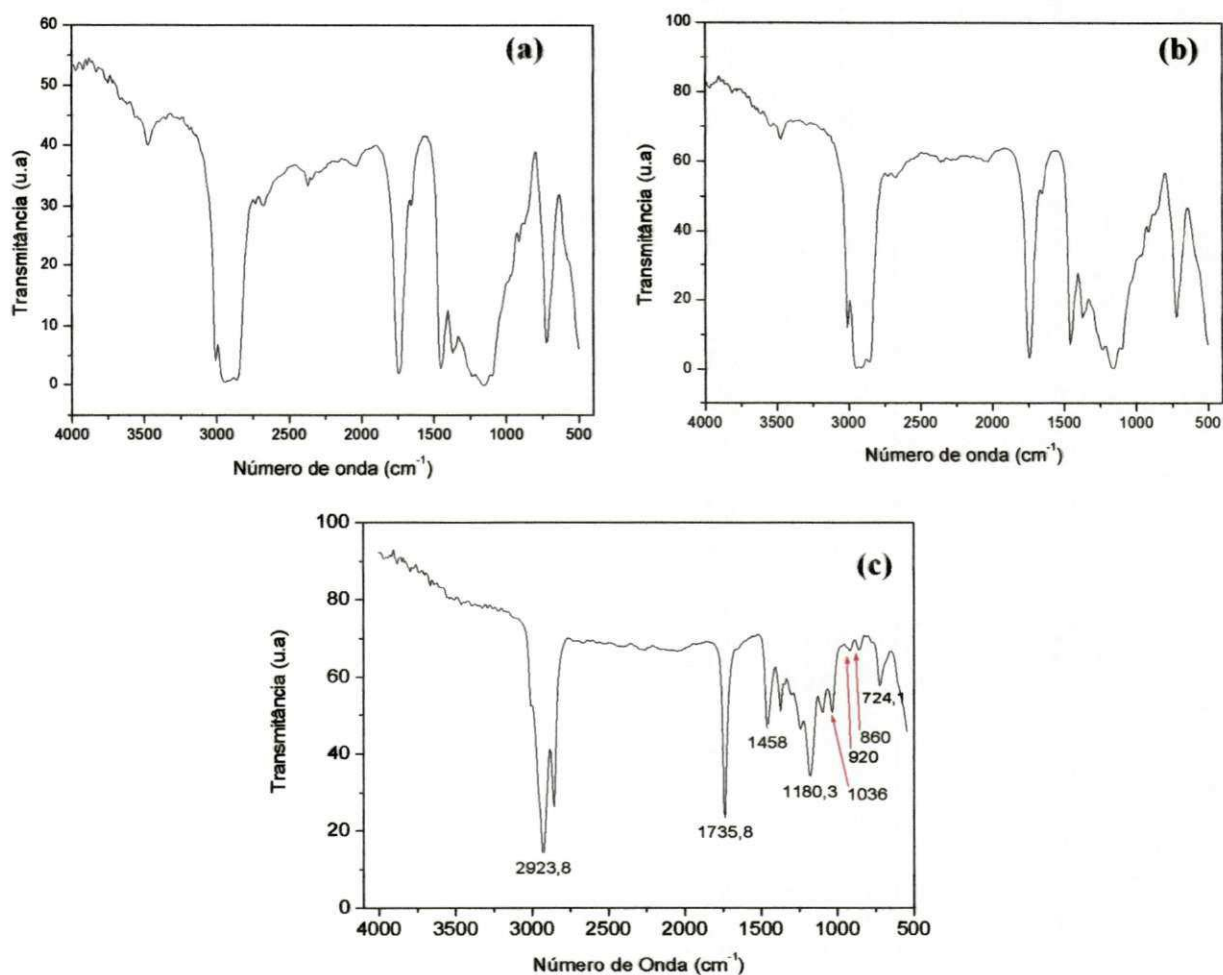


Figura 4.4 Espectro infravermelho do biodiesel etílico obtido com (a) MCM-41, (b) 1% Mo/MCM-41 e (c) KOH

Nos espectros dos ésteres etílicos obtido com KOH (Figura 4.4c) as bandas O-C-C que apareceram em 860, 920 e 1036 cm^{-1} com fracas intensidades foram atribuídas às vibrações de estiramento assimétricos da ligação carbono-oxigênio do C-O. Essas bandas não foram observadas nos espectros dos triacilglicerídeos, nem nas amostras provenientes da rota heterogênea (Figura 4.4a e b), pois são bandas características dos ésteres etílicos.

4.6 Comportamento Reológico

Na Figura 4.5a encontram-se apresentado o comportamento reológico da mistura dos óleos de milho e algodão. Com base neste resultado, pode-se observar que o aumento da taxa de cisalhamento culmina, também, no acréscimo da tensão de cisalhamento. Além disso, a mistura dos óleos de milho e algodão apresenta uma relação linear e, portanto, pode-se afirmar que a mistura dos óleos apresentam comportamento Newtoniano. Este comportamento também foi observado por Tangsathitkulchai *et al.* (2004) ao estudarem o comportamento reológico dos óleos de palma e de coco.

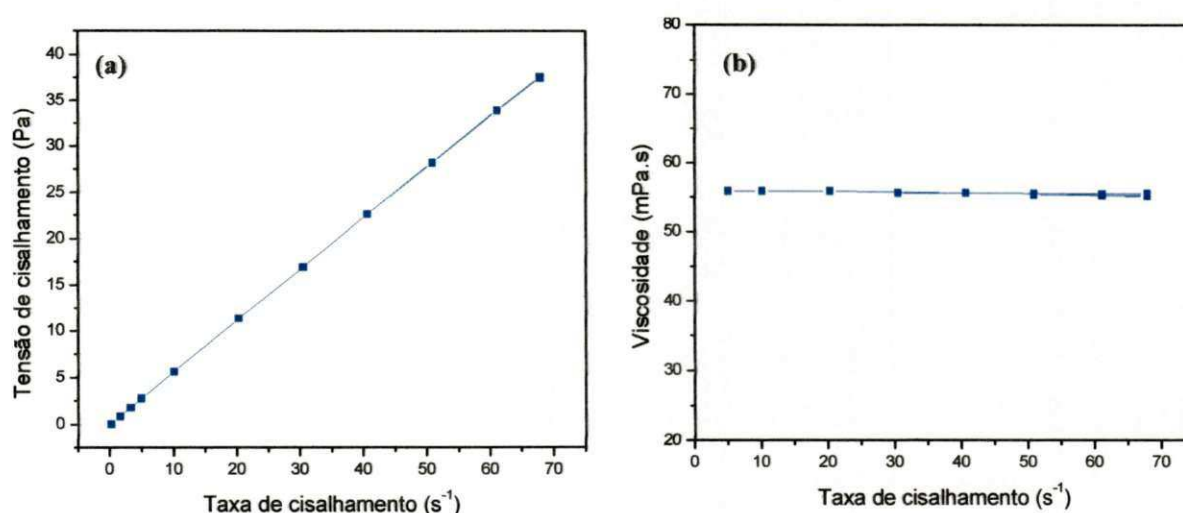


Figura 4.5 Comportamento reológico (a) e variação da viscosidade com a taxa de cisalhamento (b) da mistura dos óleos de milho e algodão

Verifica-se ainda (Figura 4.5b) que a viscosidade permanece constante com o aumento da taxa de cisalhamento, este comportamento é típico de fluido Newtoniano.

O comportamento reológico do biodiesel etílico obtido com KOH, MCM-41 e 1% Mo/MCM-41, proveniente da mistura dos óleos de milho e algodão encontram-se apresentados na Figura 4.6a. De acordo com os resultados apresentados observa-se que o comportamento reológico do biodiesel etílico é semelhante ao observado para a mistura dos óleos.

De acordo com a Figura 4.6b, verifica-se que o biodiesel obtido com o KOH (Bio KOH) apresenta uma viscosidade menor em relação à mistura dos óleos vegetais, isso se deve, principalmente, à transformação química que ocorre no processo de transesterificação dos óleos em biodiesel. No entanto, o biodiesel obtido com os catalisadores MCM-41 e 1% Mo/MCM-41 (Bio MCM-41 e Bio 1% Mo/MCM-41), respectivamente, não sofreram maiores alterações na viscosidade, devido à reação de transesterificação não ter sido completa.

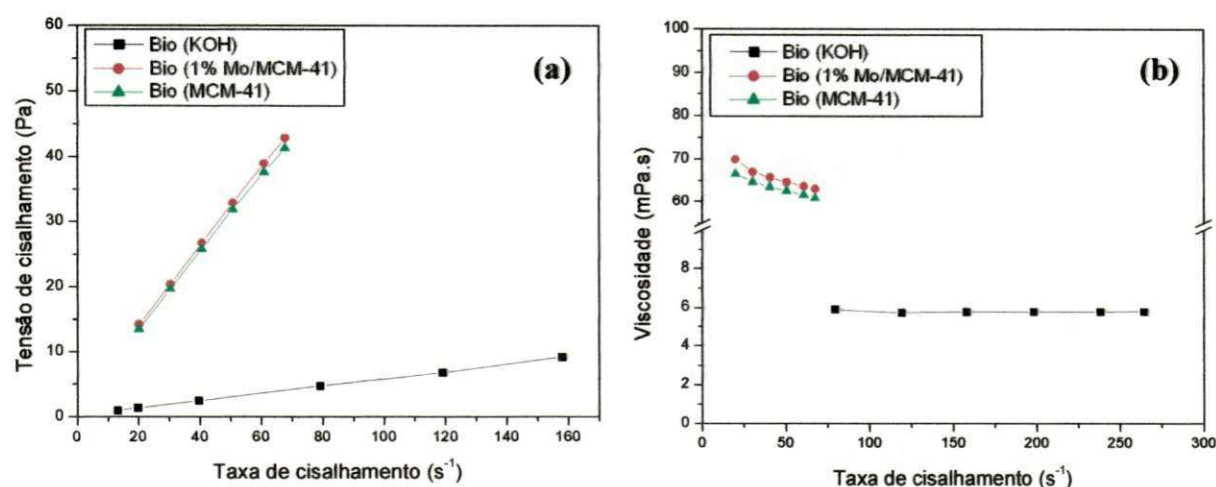


Figura 4.6 Comportamento reológico (a) e variação da viscosidade com a taxa de cisalhamento (b) do biodiesel etílico

4.7 Perfil Termogravimétrico

Na Figura 4.7 encontra-se apresentada as curvas TG/DTG da mistura dos óleos de milho e algodão em atmosfera de ar sintético. Mediante análise destes resultados, constata-se que o processo de decomposição apresentou três etapas de perda de massa.

De acordo com a literatura (WIKIPÉDIA, 2008) os pontos de ebulição dos ácidos graxos palmítico, mirístico, linoléico e oléico, que compõem a mistura dos óleos de milho e

algodão, apresentados na Tabela 4.2, estão na faixa de aproximadamente 230 a 360 °C. Com isso, a primeira etapa de perda de massa pode ser atribuída à decomposição destes ácidos graxos. A segunda etapa pode ser atribuída à decomposição do ácido graxo esteárico, o qual possui ponto de ebulição em torno de 383 °C. A presença da terceira etapa de perda de massa pode está relacionada à decomposição de subprodutos formados da primeira e da segunda etapa. Lima *et al.* (2007) ao estudarem o perfil termogravimétrico do óleo de algodão, observaram um comportamento semelhante ao da mistura dos óleos de milho e algodão.

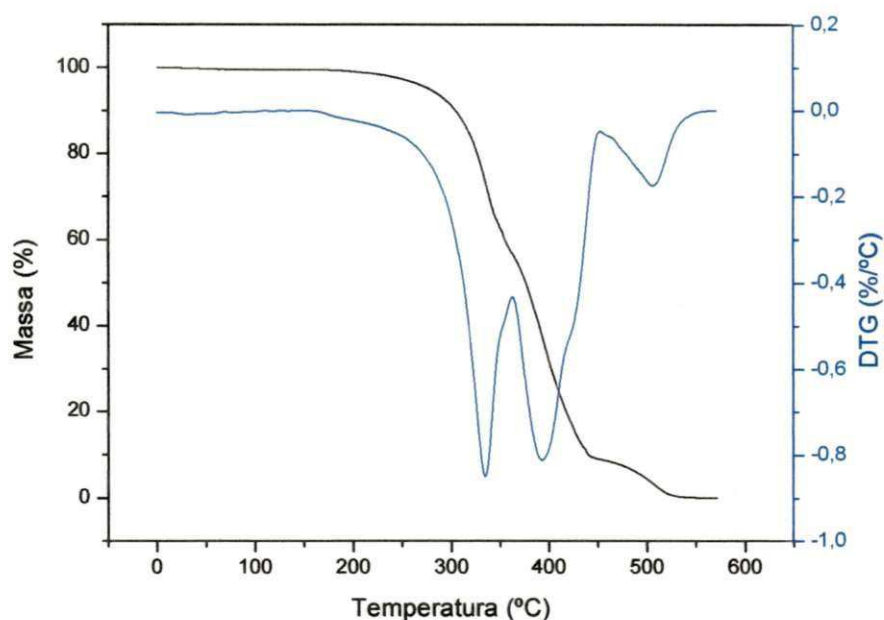


Figura 4.7 Curvas TG/DTG da mistura dos óleos de milho e algodão sob atmosfera de ar

Os dados referentes ao perfil termogravimétrico da mistura dos óleos de milho e algodão estão apresentados na Tabela 4.6.

TABELA 4.6

Dados termogravimétricos da mistura dos óleos de milho e algodão

Amostra	Étapas	T _{inicial} (°C)	T _{final} (°C)	Perda de Massa (%)
Mistura dos óleos de milho e algodão	1 ^a	190	367	45
	2 ^a	367	439	44
	3 ^a	439	541	10

Fonte: Dados do experimento

As curvas TG/DTG (Figura 4.8) do biodiesel etílico obtido com hidróxido de potássio (KOH) em atmosfera de ar sintético apresentou duas etapas de perdas de massa que ocorreu entre 99-252 °C e 252-514 °C, com cerca de 89 e 10%, respectivamente, de perdas de massa. Dantas *et al.* (2007) e Dantas, Hérmesson (2006) ao realizarem estudos termogravimétricos do biodiesel etílico de milho e de algodão, respectivamente, também observaram duas etapas de decomposição que ocorreram entre 121-376 °C e 376-518 °C, as quais foram atribuída ao processo de volatilização e decomposição dos ésteres etílicos, principalmente oleato e linoleato de etila.

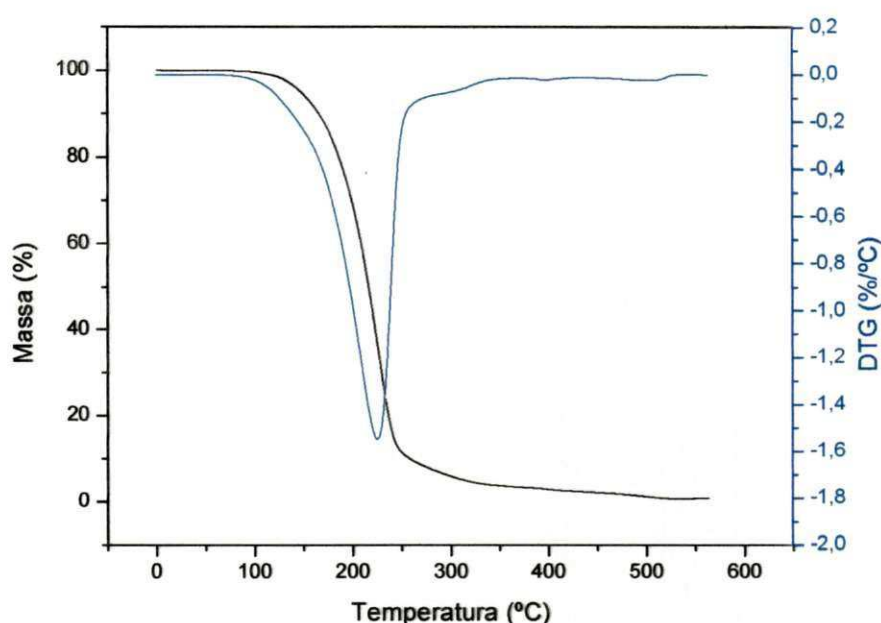


Figura 4.8 Curvas TG/DTG do biodiesel etílico (KOH) sob atmosfera de ar

As curvas TG/DTG (Figuras 4.9 e 4.10) do biodiesel obtido com MCM-41 e 1% Mo/MCM-41, respectivamente, em atmosfera de ar sintético apresentaram três etapas de perda de massa. Este comportamento foi semelhante ao observado na mistura dos óleos de milho e algodão.

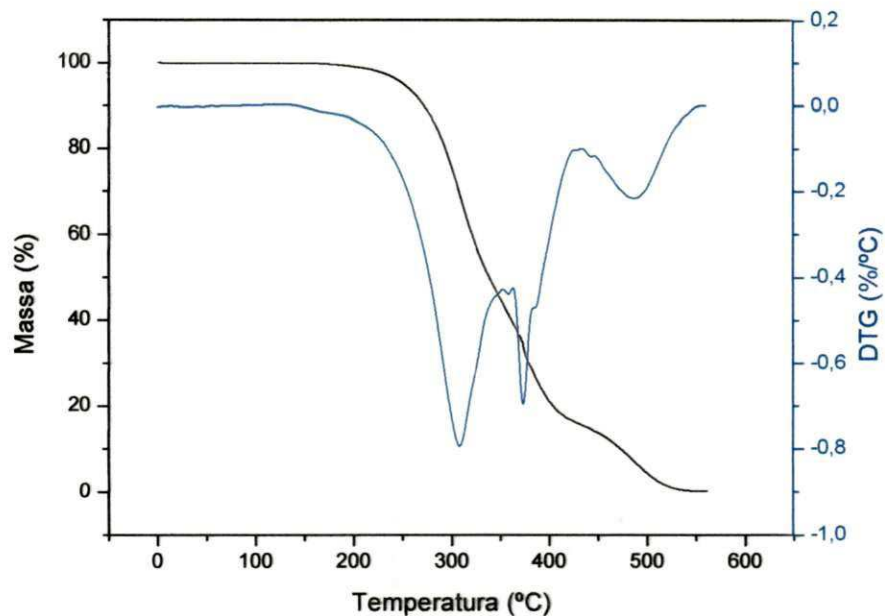


Figura 4.9 Curvas TG/DTG do biodiesel etílico (MCM-41) sob atmosfera de ar

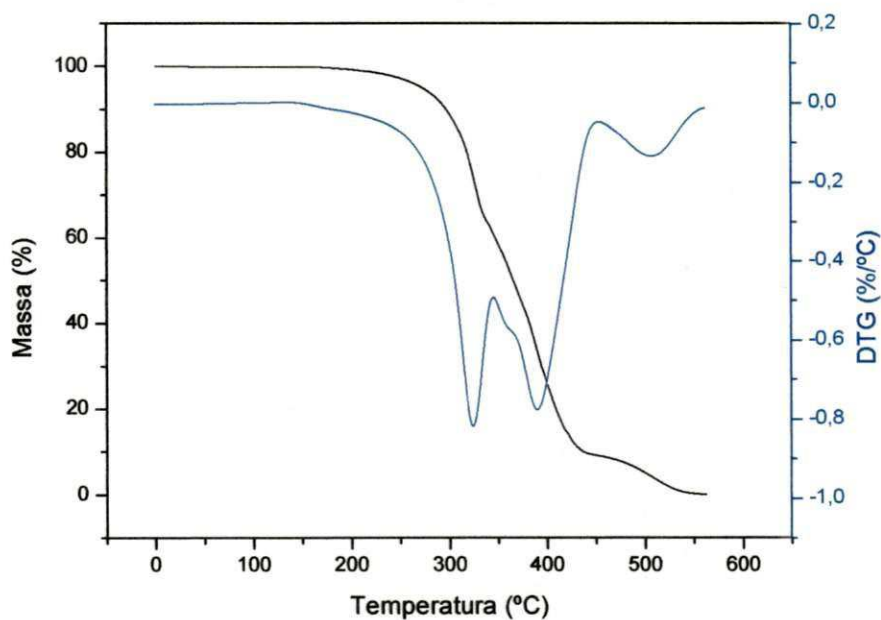


Figura 4.10 Curvas TG/DTG do biodiesel etílico (1% Mo/MCM-41) sob atmosfera de ar

Os dados referentes ao perfil termogravimétrico do biodiesel etílico obtido com KOH, MCM-41 e 1% Mo/MCM-41, derivado da mistura dos óleos de milho e algodão, estão apresentados na Tabela 4.7.

TABELA 4.7
Dados termogravimétricos do biodiesel etílico

Amostras	Etapas	T _{inicial} (°C)	T _{final} (°C)	Perda de Massa (%)
Biodiesel (KOH)	1 ^a	99	252	89
	2 ^a	252	514	10
Biodiesel (MCM-41)	1 ^a	179	342	52
	2 ^a	342	418	31
	3 ^a	418	536	16
Biodiesel (1% Mo/MCM-41)	1 ^a	179	333	33
	2 ^a	333	436	57
	3 ^a	436	545	9

Fonte: Dados do experimento

CONCLUSÕES

5 CONCLUSÕES

Através das caracterizações da mistura dos óleos de milho e algodão verificou-se que a mesma está adequada para ser utilizada na obtenção do biodiesel.

Os resultados das análises de DRX comprovam a obtenção da fase da MCM-41, após a calcinação aumentou a intensidade dos picos, indicando uma maior ordenação da MCM-41.

Após a impregnação com 1% do MoO_3 em MCM-41, observou-se que a fase da MCM-41 foi mantida, com uma diminuição na intensidade dos picos característicos ocasionados pela presença do Mo.

O processo de obtenção de biodiesel etílico da mistura dos óleos de milho e algodão, pela rota homogênea, promoveu uma conversão de 81,23%.

A composição química da mistura dos óleos de milho e algodão e do biodiesel etílico obtido com KOH indicaram a predominância dos ácidos linoléico e oléico e dos ésteres linoleato e oleato, respectivamente.

De acordo com as análises cromatográficas, observou-se que a atividade catalítica da peneira molecular MCM-41 e 1% Mo/MCM-41, nas condições de sínteses realizadas, não indicaram resultados satisfatórios, pois apresentaram elevados teores de mono, di e triacilglicerídeos, conseqüentemente baixa formação de ésteres.

Quanto às caracterizações físico-químicas do biodiesel etílico obtido pela rota homogênea, pode-se dizer que o mesmo apresenta-se de acordo com as especificações da ANP.

Os espectros infravermelho do biodiesel etílico obtido com KOH apresentaram bandas de estiramento assimétricos da ligação C-O em 860, 920 e 1036 cm^{-1} . Essas bandas não foram observadas nos espectros dos triacilglicerídeos, pois são bandas características dos ésteres etílicos. As amostras provenientes da rota heterogênea também não apresentaram essas bandas, pois praticamente não houve formação de ésteres.

O estudo reológico demonstrou que a mistura dos óleos de milho e algodão e o biodiesel etílico proveniente das rotas homogênea e heterogênea apresentaram um comportamento de fluido Newtoniano.

A mistura dos óleos de milho e algodão permaneceu estável termicamente até 190 °C e o biodiesel etílico obtido com KOH até 99 °C em atmosfera de ar. As amostras provenientes

da utilização de MCM-41 e 1 % Mo/MCM-41 apresentaram comportamento térmico semelhante ao da mistura dos óleos.

SUGESTÕES

6 SUGESTÕES

- Realizar a impregnação de outros íons metálicos na MCM-41 e testá-los na reação de transesterificação de fontes lipídicas.
- Testar a mistura de três ou mais óleos vegetais na reação de transesterificação.
- Avaliar o emprego da MCM-41 com e sem impregnação de íons metálicos na esterificação de óleos vegetais e/ou gorduras.
- Utilizar a MCM-41 como adsorvente para a purificação do biodiesel bruto e das águas residuárias.
- Avaliar outros catalisadores heterogêneos do tipo peneira moleculares.
- Utilizar a AlMCM-41 com a finalidade de avaliar a influência da acidez desse material na reação de transesterificação.

REFERÊNCIAS

7 REFERÊNCIAS

A.O.C.S.; **American Oil Chemists Society**. Official and Tentative, 3 ed. Chicago, 1985.

ALBUQUERQUE, G. A.; **Obtenção e caracterização físico-química do biodiesel de canola (*Brassica napus*)**. 2006. 123f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa.

ALBUQUERQUE, G. A.; SOUZA, M. A. F.; CANDEIA, R. A.; DANTAS, M. B.; SILVA, M. C. D.; SANTOS, I. M. G.; SOUZA, A. G.; **Compatibilidade térmica dos biodieseis da canola, milho, soja e misturas – uma avaliação termogravimétrica**. In: **Anais do II Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel**. Brasília – DF, 2007.

ALMERINDO, G. I.; MONTEIRO, R. A.; MENEGHETTI, S. M. P.; MENEGHETTI, M. R.; FAJARDO, H.; PROBST, L. F. D.; **Catalisador heterogêneo MgO obtido por diferentes métodos para a produção de biodiesel – rota etílica**. Disponível em: <<http://www.biodiesel.gov.br>> Acesso em: 27 mai. 2008.

ARZAMENDI, G.; CAMPO, I.; ARGUÑARENA, E.; SÁNCHEZ, M.; MONTES. M.; GANDÍA, L. M.; **Synthesis of biodiesel with heterogeneous NaOH/alumina catalysts: comparison with homogeneous NaOH**. **Chemical Engineering Journal**, v.134, p.123-130, 2007.

ATLAS DE BODIESEL. **Potencialidade Brasileira para Produção e Consumo de Combustíveis Vegetais**. Disponível em: <<http://www.biodieselbr.com/biodiesel/brasil/regioes>> Acesso em: 20 jul. 2008.

ATLAS SOCIOECONÔMICO RIO GRANDE DO SUL. **Produção média de milho do Brasil e dos principais estados produtores**. Disponível em: <<http://www.scp.rs.gov.br/ATLAS/atlas.asp>> Acesso em: 03 out. 2008.

BELTRÃO, N. E. M.; **O Agronegócio do Algodão no Brasil**, 1 ed. EMBRAPA, v.1, Campina Grande , 1999.

BOUAID, A.; MARTINEZ, M.; ARACIL, J.; A comparative study of the production of ethyl esters from vegetable oils as a biodiesel fuel optimization by factorial design. **Chemical Engineering Journal**, v.134, p.93-99, 2007.

BRETANHA, L. C.; CAMPOS, P. T.; KRAUSE, L. C.; FREITAG, R. A.; RODRIGUES, M. R. A.; SIQUEIRA, G. M.; Produção de Biodiesel a partir de óleos vegetais, utilizando o processo de irradiação ultrassônica. In: **Anais do XVI Congresso de Iniciação Científica UFPel**. Pelotas – RS, nov. 2007.

CABRAL, R. P. B.; **Síntese e avaliação de NiMo/BETA e NiMo/SAPO-5 no hidrocraqueamento do cumeno com piridina**. 2008. 247f. Tese (Doutorado em Engenharia de Processos) – Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande.

CANDEIA, R. A.; **Biodiesel de soja: síntese, degradação e misturas binárias**. 2008. 150f. Tese (Doutorado em Química Orgânica) – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa.

CHEMKEY. Disponível em: <<http://www.chemkey.com/bra>>. Acesso em: 03 out. 2008.

CONAB, **Companhia Nacional de Abastecimento**. Disponível em: <<http://www.portaldoagronegocio.com.br/conteudo.php>> Acesso em: 03 out. 2008.

CONCEIÇÃO, M. M.; CANDEIA, R. A.; DANTAS, H. J.; SOLEDADE, L. E. B.; FERNANDES Jr.; SOUZA, A. G.; Rheological behavior of castor oil biodiesel. **Energy & Fuel**, p.2185 – 2188, 2005.

CONCEIÇÃO, M. M.; **Estudo da degradação térmica de adoçante com aspartame**. 2004. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa.

CORMA, A.; Inorganic solid acids and their use hydrocarbon reaction. **Chem. Rev.**, p. 559-624, 1995.

COSTA NETO, P. R. C.; ROSSI, L. F. S.; ZAGONEL, G. F.; RAMOS, L. P.; Produção de biocombustível alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleo de soja usado em frituras. **Química Nova**. v.23, p. 531-537, 2000.

DANTAS, Hérmesson J.; **Estudo termoanalítico, cinético e reológico de biodiesel derivado do óleo de algodão (*Gossypium hisutum*)**. 2006. 122f. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa.

DANTAS, M. B.; CONCEIÇÃO, M. M.; SILVA, F. C.; SANTOS, I. M. G.; SOUZA, A. G.; Obtenção de biodiesel através da transesterificação do óleo de milho: conversão em ésteres etílicos e caracterização físico-química. **In: Anais do I Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel**. Brasília – DF, p.236-240, 2006.

DANTAS, M. B.; VASCONCELOS, A. F. F.; FILHO, M. G. R.; ALMEIDA, A. A. F.; ROSENHAIM, R.; SILVA, M. C. D.; BICUDO, T. C.; SANTOS, I. M. G.; CAVALCANTI, E. H. S.; SOUZA, A. G.; Avaliação da estabilidade térmica e oxidativa de biodiesel etílico de milho por meio de técnicas termoanalíticas. **In: Anais do II Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel**. Brasília – DF, 2007.

DANTAS, Manoel B.; **Obtenção, caracterização e estudo termoanalítico de biodiesel de milho**. 2006. 138f. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa.

DUTRA, A. C.; ALMEIDA NETO, J. A.; Uso da ACV na avaliação preliminar das categorias ambientais efeito estufa e chuva ácida para o diesel e o biodiesel de OGR. **In: Anais do 1º Congresso Internacional de Biodiesel**. Ribeirão Preto, 14-16 de Abril de 2003.

FANGRUI, M.; HANNA, M. A.; Biodiesel production: a review. **Bioresource Technology**. v.70, p.1-15, 1999.

FÉLIX, C. R. O.; **Síntese e caracterização de catalisadores suportados em MCM-41 para utilização em reações de hidrogenitrogenação**. 2007. 56f. Relatório de Estágio – Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande.

FERNANDO, S.; HANNA, M.; Comparison of Viscosity Characteristics of Soybean Oils with a Mineral Oil Two-stroke Engine Lubricant. **Transactions of the ASAE. American Society of Agricultural Engineers.** v.44, p.1403–1407, 2001.

FERRARI, R. A.; OLIVEIRA, V. S.; SCABIO, A.; Biodiesel de soja – Taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físico-química e consumo em gerador de energia. **Química Nova.** v.28, n.1, 2005.

GALVÃO, L. P. F. C.; **Avaliação termoanalítica da eficiência de antioxidantes na estabilidade oxidativa do biodiesel de mamona.** 2007. 159f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

GHESTI, G. F.; **Estudo de catalisadores para obtenção de biodiesel por transesterificação e determinação do rendimento por espectroscopia RAMAN.** 2006. 117f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade de Brasília, Brasília.

GOMES, L. F. S.; **Potencial de produção de biodiesel a partir do óleo de frango nas cooperativas do oeste do Paraná.** 2005. 81f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola) – Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Cascavel.

GONÇALVES, M. L. A.; TEIXEIRA, A. M. R.; TEIXEIRA, M. A. G.; Aplicabilidade de Técnicas Termogravimétricas a Estudos de Pirólise de Resíduos de Petróleos Nacionais. **In: Anais do 2o Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás.** Rio de Janeiro – RJ, 2003.

GONDIM-TOMAZ, R. M. A.; SOAVE, D.; ERISMANN, N. M.; SABINO, N. P.; KONDO, J. I.; CIA, E.; AZZINI, A.; Preparo de sementes para determinação do teor de óleo pelo método de RMN em seis variedades de algodoeiro. **Bragantia.** Campinas, v.57, n.2, 1998.

HARTMAN, L.; LAGO, R. C.; **Rapid preparation of fatty acid methyl ester from lipids.** Lab Pract, London, p.475-476, 1973.

IBGE, **Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística.** Disponível em: <<http://www.ibge.gov.br/home/presidencia/noticias>> Acesso em: 03 out. 2008.

IONASHIRO, M.; GIOLITO, I.; Nomenclatura, padrões e apresentação de resultados em análise térmica. **Cerâmica**. p. 17-24, 1980.

KAHN, H. PNI 2201 – **Difração de raios-X**. Disponível em: <<http://www.angelfire.com/Crazy>> Acesso em: 08 jan. 2008.

LI, E.; RUDOLPH, V.; Transesterification of vegetable oil to biodiesel over MgO-functionalized mesoporous catalysts. **Energy & Fuel**, v. 22, p.145 – 149, 2008.

LIMA, L. N.; CARVALHO, M. W. N. C.; SANTOS, J. C. O.; Estudo da estabilidade térmica e oxidativa do óleo de algodão. In: **Anais do I Congresso Norte-Nordeste de Química**. Natal – RN, abr. 2007.

LIMA, L. N.; CARVALHO, M. W. N. C.; SANTOS, J. C. O.; Estudo da estabilidade térmica e oxidativa do óleo de algodão. **Revista Química no Brasil**, v. 2, p. 91-96, 2008.

LOPES, E. H. O.; **Degradação termo-oxidativa de óleos lubrificantes. Caracterização termoanalítica e reológica**. 2007. 91f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande.

McCORMICK, R. L.; GRABOSKI, M.; ALLEMAN, T. L.; HERRING, A. M.; Impact of biodiesel source material and chemical structure on emissions of criteria pollutants from a heavy-duty engine. **Environ. Sci. Technol.** v.35, p.1742-1747, 2001.

MORETTO, E.; ALVES, R. F.; **Óleos e Gorduras Vegetais: processamento e análises**. Florianópolis, 1986.

MORETTO, E.; FETT, R.; **Tecnologia de óleos e gorduras vegetais na indústria de alimentos**. São Paulo. **Varela**, 1998.

MOTHÉ, C. G.; AZEVEDO, A. D.; **Análise Térmica de Materiais**. São Paulo, p.27-148, 2002.

MOTHÉ, C. G.; CORREIA, D. Z.; CASTRO, B. C. S.; CAITANO, M.; ARANDA, D. A. G.; Biodiesel obtido a partir de rejeito de gordura animal. **In Anais do 2º Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas, Óleos, Gorduras e Biodiesel.** Varginha – MG, 2005.

MOURA, K. R. M.; **Otimização do processo de produção de biodiesel metílico do sebo bovino aplicando um delineamento composto central rotacional (DCCR) e a avaliação da estabilidade térmica.** 2008. 146f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa.

OLIVEIRA, E. V. A.; THOMAZ, D.; MARIA, L. C. S.; Análise comparativa das rotas metílica e etílica para obtenção de biodiesel através da transesterificação do óleo de soja via catálise básica. **In: Anais do 5º Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas, Óleos, Gorduras e Biodiesel.** Lavras – MG, jul. 2008.

PARENTE, E. J. S.; **Biodiesel – Uma aventura tecnológica num país engraçado,** 1ª Tecbio, Fortaleza, 2003.

PLÁ, J. A.; **Perspectivas do biodiesel no Brasil. Indicadores Econômicos FEE,** Porto Alegre, v.30, n.2, p.179-190, set. 2002.

PORTAL DO BIODIESEL BR. Disponível em: <<http://www.biodieselbr.com/biodiesel/especificacoes>> Acesso em: 25 ago. 2008.

RABELO, I. D.; **Estudo de desempenho de combustíveis convencionais associados a biodiesel obtido pela transesterificação de óleo usado em fritura.** 2001. 112f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia) - CEFET-PR, Curitiba.

ROCHA, T. B.; ALMEIDA NETO, J. A.; Análise energética na produção do biodiesel de mamona: estudo comparativo entre as rotas catalíticas homogênea e heterogênea. **Conferência Internacional Ciclo de Vida.** São Paulo, 2007.

SANTOS, J. C. O.; **Estudo termoanalítico e cinético da degradação térmica de óleos lubrificantes automotivo**. 2004. 181f. Tese (Doutorado em Físico-Química) – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa.

SANTOS, N. A.; **Propriedades termo-oxidativas e do fluxo de biodiesel de babaçu (*Orbignya phalerata*)**. 2008. 154f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa.

SILVA, Adriano A.; **Atividade catalítica em sistemas homogêneos e heterogêneos na produção do biodiesel utilizando a reação de transesterificação a partir do óleo de soja**. 2007. 98f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande.

SILVA, C. C. C. M.; AGUIAR, M. F.; FERREIRA, T. B.; ARANDA, D. A. G.; SOUZA, M. M. V. M.; Comparação da atividade do catalisador do tipo hidrotalcita na transesterificação do óleo de soja bruto e refinado. **In: Anais do 5º Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas, Óleos, Gorduras e Biodiesel**. Lavras – MG, jul. 2008.

SILVA, C. L. M.; **Obtenção de ésteres etílicos a partir da transesterificação do óleo de andiroba com etanol**. 2005. 78f. Dissertação (Mestrado em Química Inorgânica) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

SILVA, Claudia, R.; **Desenvolvimento de catalisadores para isomerização de N-parafinas visando a melhoria de qualidade da gasolina**. 2007. 76f. Relatório de Estágio – Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande.

SOARES, C. M.; OLIVEIRA, L. C. S.; SANCHES, A. A.; FAVARO, S. P.; CÂMARA, A. G.; GOULARTE, S. R.; Análise termogravimétrica de ésteres etílicos provenientes de óleo de soja, girassol e nabo forrageiro. **In: Anais do 5º Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas, Óleos, Gorduras e Biodiesel**. Lavras – MG, jul. 2008.

SOLOMONS, T. W.; **Química Orgânica**. LTC. Rio de Janeiro, 2002.

TANGSATHITKULCHAI, C.; SITTICHAITAWEEKUL, Y.; TANGSATHITKULCHAI, M.; Temperature effect on the viscosities of palm oil and coconut oil blended with diesel oil. **JAACS**. n.4, v.81, p.401-405, 2004.

VARGAS, R. M.; SCHUCHARDT, U.; SERCHELI, R.; Transesterification of vegetable oils: a review. **Journal Brazilian Chemists Society**. v.9, p.199-210, 1998.

WANG, W. G.; LYONS, D. W.; CLARK, N. N.; *et al.*; Emissions from nine heavy trucks fueled by diesel and biodiesel blend without engine modification. **Environ. Sci. Technol.** v.34, p.933-939, 2000.

WENDLANDT, W. W.; **Thermal Analysis**. Third Edition, Jonh Wiley & Sons. New York, 1986.

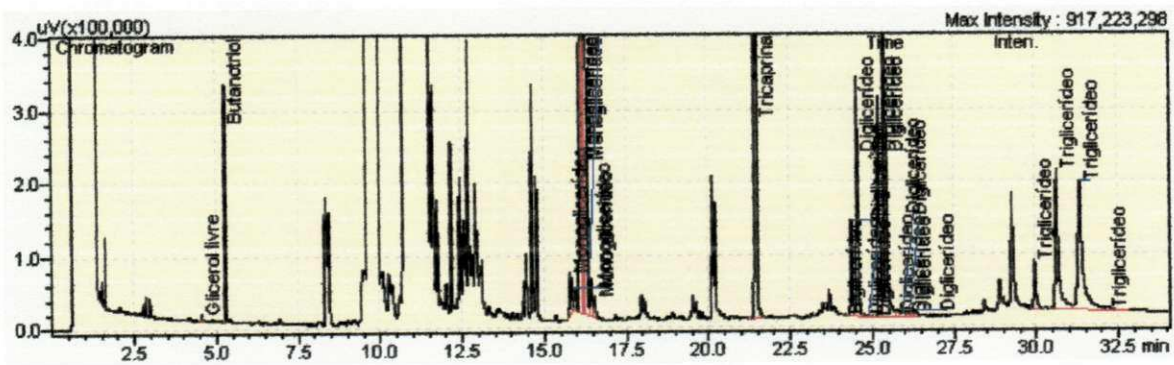
WIKIPÉDIA. Disponível em: <<http://wikipedia.org>> Acesso em: 16 jul. 2008.

APÊNDICES

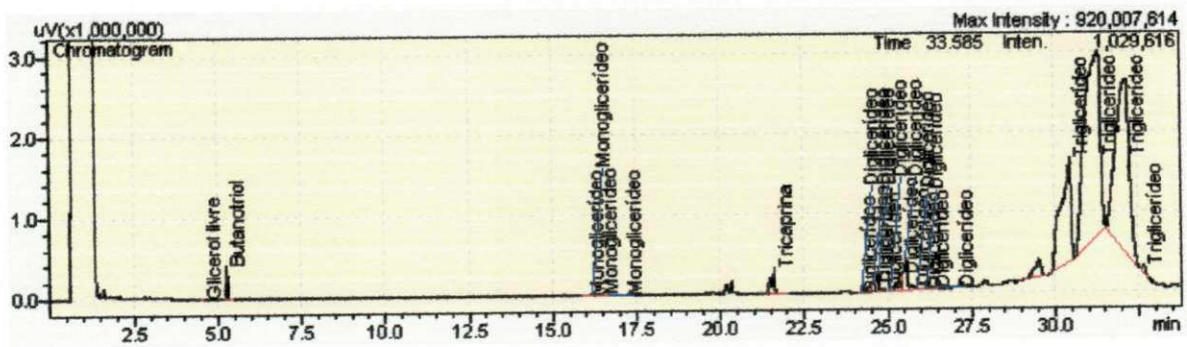
APÊNDICES

Cromatogramas – Biodiesel Etilico

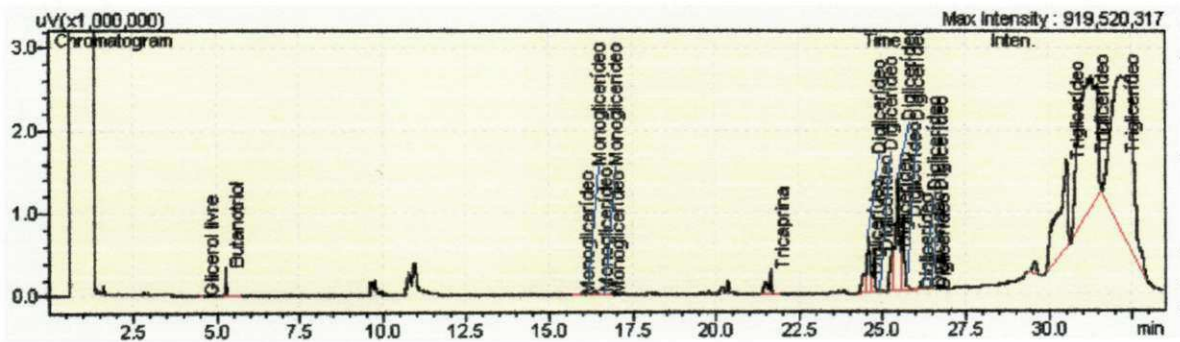
Cromatograma do biodiesel pela rota homogênea, utilizando KOH.



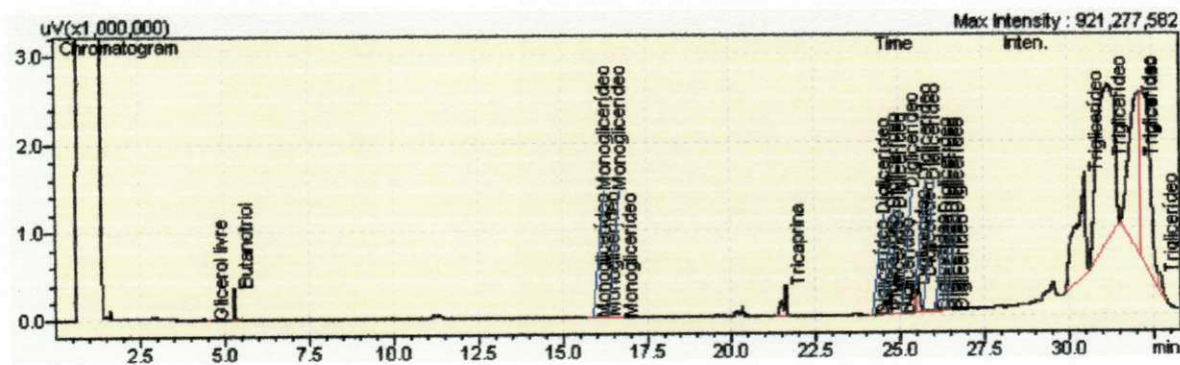
Cromatograma do biodiesel pela rota heterogênea, utilizando MCM-41 (Sistema 1).



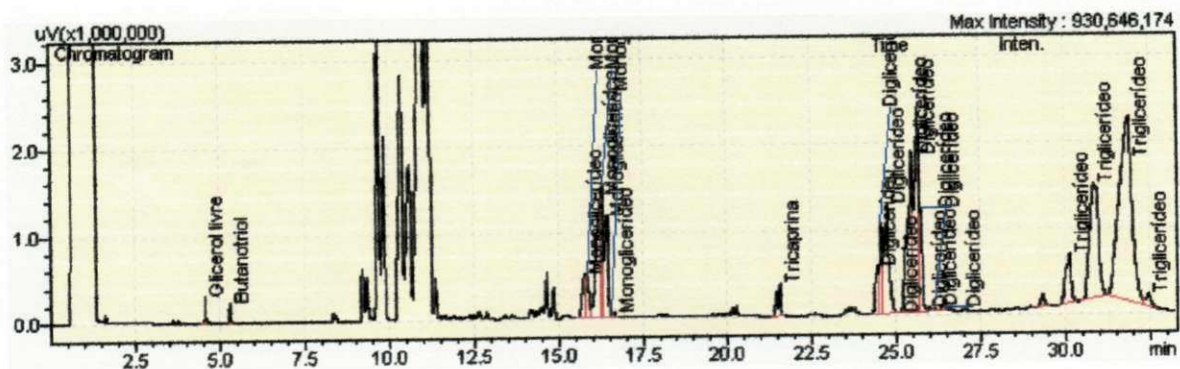
Cromatograma do biodiesel pela rota heterogênea, utilizando 1% Mo/MCM-41 (Sistema 1).



Cromatograma do biodiesel pela rota heterogênea, utilizando MCM-41 (Sistema 2).



Cromatograma do biodiesel pela rota heterogênea, utilizando 1% Mo/MCM-41 (Sistema 2)



ANEXOS

ANEXOS

RESOLUÇÃO ANP Nº 7

RESOLUÇÃO ANP Nº 7, DE 19.3.2008 - DOU 20.3.2008

O DIRETOR-GERAL da AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS – ANP, no uso de suas atribuições,

Considerando o disposto no inciso I, art. 8º da Lei nº 9.478, de 6 de agosto de 1997, alterada pela Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005 e com base na Resolução de Diretoria nº 207, de 19 de março de 2008,

Considerando o interesse para o País em apresentar sucedâneos para o óleo diesel;

Considerando a Lei nº 11.097 de 13 de janeiro de 2005, que define o biodiesel como um combustível para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão, renovável e biodegradável, derivado de óleos vegetais ou de gorduras animais, que possa substituir parcial ou totalmente o óleo diesel de origem fóssil;

Considerando as diretrizes emanadas pelo Conselho Nacional de Política Energética – CNPE, quanto à produção e ao percentual de biodiesel na mistura óleo diesel/biodiesel a ser comercializado; e

Considerando a necessidade de estabelecer as normas e especificações do combustível para proteger os consumidores, resolve:

Art. 1º Fica estabelecida no Regulamento Técnico ANP, parte integrante desta Resolução, a especificação do biodiesel a ser comercializado pelos diversos agentes econômicos autorizados em todo o território nacional.

Parágrafo único. O biodiesel deverá ser adicionado ao óleo diesel na proporção de 3%, em volume, a partir de 1º de julho de 2008.

(Nota)

Art. 2º Para efeitos desta Resolução, define-se:

I – biodiesel – B100 – combustível composto de alquil ésteres de ácidos graxos de cadeia longa, derivados de óleos vegetais ou de gorduras animais conforme a especificação contida no Regulamento Técnico, parte integrante desta Resolução;

II – mistura óleo diesel/biodiesel – BX – combustível comercial composto de (100-X)% em volume de óleo diesel, conforme especificação da ANP, e X% em volume do biodiesel, que deverá atender à regulamentação vigente;

III – mistura autorizada óleo diesel/biodiesel – combustível composto de biodiesel e óleo diesel em proporção definida quando da autorização concedida para uso experimental ou para uso específico conforme legislação específica;

IV – produtor de biodiesel – pessoa jurídica autorizada pela ANP para a produção de biodiesel;

V – distribuidor – pessoa jurídica autorizada pela ANP para o exercício da atividade de distribuição de combustíveis líquidos derivados de petróleo, álcool combustível, biodiesel, mistura óleo diesel/biodiesel especificada ou autorizada pela ANP e outros combustíveis automotivos;

VI – batelada – quantidade segregada de produto em um único tanque que possa ser caracterizada por um "Certificado da Qualidade".

Art. 3º O biodiesel só poderá ser comercializado pelos Produtores, Importadores e Exportadores de biodiesel, Distribuidores e Refinarias autorizadas pela ANP.

§ 1º Somente os Distribuidores e as Refinarias autorizados pela ANP poderão proceder mistura óleo diesel/biodiesel para efetivar sua comercialização.

§ 2º É vedada a comercialização do biodiesel diretamente de produtores, importadores ou exportadores a revendedores.

Art. 4º Os Produtores e Importadores de biodiesel deverão manter sob sua guarda, pelo prazo mínimo de 2 (dois) meses a contar da data da comercialização do produto, uma amostra-testemunha, de 1 (um) litro, referente à batelada do produto comercializado, armazenado em embalagem apropriada de 1 (um) litro de capacidade, fechada com batoque e tampa plástica com lacre, que deixe evidências em caso de violação, mantida em local protegido de luminosidade e acompanhada de Certificado da Qualidade.

§ 1º O Certificado da Qualidade deverá indicar a data de produção, as matérias-primas utilizadas para obtenção do biodiesel, suas respectivas proporções e observar todos os itens da

especificação constante do Regulamento Técnico, bem como ser firmado pelo responsável técnico pelas análises laboratoriais efetivadas, com a indicação legível de seu nome e número da inscrição no órgão de classe.

§ 2º O produto somente poderá ser liberado para a comercialização após a sua certificação, com a emissão do respectivo Certificado da Qualidade, que deverá acompanhar o produto.

§ 3º Após a data de análise de controle de qualidade da amostra, constante do Certificado da Qualidade, se o produto não for comercializado no prazo máximo de 1 (um) mês, deverá ser novamente analisada a massa específica a 20°C. Caso a diferença encontrada com relação à massa específica a 20°C do Certificado da Qualidade seja inferior a 3,0 kg/m³, deverão ser novamente avaliadas o teor de água, o índice de acidez e a estabilidade à oxidação a 110°C. Caso a diferença seja superior a 3,0 kg/m³, deverá ser realizada a recertificação completa segundo esta Resolução.

§ 4º As análises constantes do Certificado da Qualidade só poderão ser realizadas em laboratório do próprio produtor ou contratado, os quais deverão ser inspecionados pela ANP.

§ 5º Os laboratórios contratados mencionados no parágrafo anterior deverão cadastrar-se junto à ANP, após inspeção da ANP, conforme protocolo indicado no sítio da ANP.

§ 6º No caso de certificação do biodiesel utilizando laboratório próprio e contratado, o Produtor deverá emitir Certificado da Qualidade único, agrupando todos os resultados que tenha recebido do laboratório cadastrado pela ANP. Esse Certificado deverá indicar o laboratório responsável por cada ensaio.

§ 7º A amostra-testemunha e seu Certificado da Qualidade deverão ficar à disposição da ANP para qualquer verificação julgada necessária, pelo prazo mínimo de 2 meses e 12 meses, respectivamente.

§ 8º Os Produtores deverão enviar à ANP, até o 15º (décimo quinto) dia do mês, os dados de qualidade constantes dos Certificados da Qualidade, emitidos no mês anterior, com a devida indicação do material graxo e álcool usados para a produção do biodiesel certificado.

§ 9º Os Produtores deverão enviar à ANP, até 15 (quinze) dias após o final de cada trimestre civil, os resultados de uma análise completa (considerando todas as características e métodos da especificação) de uma amostra do biodiesel comercializado no trimestre correspondente e, em caso de nesse período haver mudança de tipo de matéria-prima, o

produtor deverá analisar um número de amostras correspondente ao número de tipos de matérias-primas utilizadas.

§ 10. Os dados de qualidade mencionados nos parágrafos oitavo e nono deste artigo deverão ser encaminhados, em formato eletrônico, seguindo os modelos disponíveis no sítio da ANP, para o endereço: cerbiodiesel@anp.gov.br.

§ 11. A ANP poderá cancelar o cadastro de laboratório indicado pelo Produtor, quando da detecção de não-conformidade quanto ao processo de certificação de biodiesel.

Art. 5º A documentação fiscal, referente às operações de comercialização e de transferência de biodiesel realizadas pelos Produtores e Importadores de biodiesel, deverá ser acompanhada de cópia legível do respectivo Certificado da Qualidade, atestando que o produto comercializado atende à especificação estabelecida no Regulamento Técnico.

Parágrafo único. No caso de cópia emitida eletronicamente, deverão estar indicados, na cópia, o nome e o número da inscrição no órgão de classe do responsável técnico pelas análises laboratoriais efetivadas.

Art. 6º A ANP poderá, a qualquer tempo, submeter os Produtores e Importadores de biodiesel, bem como os laboratórios contratados à inspeção técnica de qualidade sobre os procedimentos e equipamentos de medição que tenham impacto sobre a qualidade e a confiabilidade dos serviços de que trata esta Resolução, bem como coletar amostra de biodiesel para análise em laboratórios contratados.

§ 1º Esta inspeção técnica poderá ser executada diretamente pela ANP com apoio de entidade contratada ou órgão competente sobre os procedimentos e equipamentos de medição que tenham impacto na qualidade e confiabilidade das atividades de que trata esta Resolução.

§ 2º O produtor ou laboratório cadastrado na ANP ficará obrigado a apresentar documentação comprobatória das atividades envolvidas no controle de qualidade do biodiesel, caso seja solicitado.

Art. 7º É proibida adição ao biodiesel de: corante em qualquer etapa e quaisquer substâncias que alterem a qualidade do biodiesel na etapa de distribuição.

Art. 8º A adição de aditivos ao biodiesel na fase de produção deve ser informada no Certificado da Qualidade, cabendo classificar o tipo.

Art. 9º O não atendimento ao estabelecido na presente Resolução sujeita os infratores às sanções administrativas previstas na Lei nº 9.847, de 26 de outubro de 1999, alterada pela Lei

nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005, e no Decreto nº 2.953, de 28 de janeiro de 1999, sem prejuízo das penalidades de natureza civil e penal.

Art. 10. Os casos não contemplados nesta Resolução serão analisados pela Diretoria da ANP.

Art. 11. Fica concedido, aos produtores e importadores de biodiesel, o prazo máximo de até 30 de junho de 2008 para atendimento ao disposto no Regulamento Técnico anexo a esta Resolução, período no qual poderão ainda atender à especificação constante da Resolução ANP nº 42, de 24 de novembro 2004.

Art. 12. Esta Resolução entra em vigor na data de sua publicação no Diário Oficial da União.

Art. 13. Fica revogada a Resolução ANP nº 42, de 24 de novembro 2004, observados os termos do art. 11 desta Resolução.

HAROLDO BORGES RODRIGUES LIMA

ANEXO

REGULAMENTO TÉCNICO ANP Nº 1/2008

1. Objetivo

Este Regulamento Técnico aplica-se ao biodiesel, de origem nacional ou importada, a ser comercializado em território nacional adicionado na proporção prevista na legislação aplicável ao óleo diesel conforme a especificação em vigor, e em misturas específicas autorizadas pela ANP.

2. Normas Aplicáveis

A determinação das características do biodiesel será feita mediante o emprego das normas da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), das normas internacionais "American Society for Testing and Materials" (ASTM), da "International Organization for Standardization" (ISO) e do "Comité Européen de Normalisation" (CEN).

Os dados de incerteza, repetitividade e reprodutibilidade fornecidos nos métodos relacionados neste Regulamento devem ser usados somente como guia para aceitação das

determinações em duplicata do ensaio e não devem ser considerados como tolerância aplicada aos limites especificados neste Regulamento.

A análise do produto deverá ser realizada em uma amostra representativa do mesmo obtida segundo métodos ABNT NBR 14883 – Petróleo e produtos de petróleo – Amostragem manual ou ASTM D 4057 – Prática para Amostragem de Petróleo e Produtos Líquidos de Petróleo (Practice for Manual Sampling of Petroleum and Petroleum Products) ou ISO 5555 (Animal and vegetable fats and oils – Sampling).

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

2.1. Métodos ABNT

MÉTODO	TÍTULO
NBR 6294	Óleos lubrificantes e aditivos – Determinação de cinza sulfatada
NBR 7148	Petróleo e produtos de petróleo – Determinação da massa específica, densidade relativa e °API – Método do densímetro
NBR 10441	Produtos de petróleo – Líquidos transparentes e opacos – Determinação da viscosidade cinemática e cálculo da viscosidade dinâmica
NBR 14065	Destilados de petróleo e óleos viscosos – Determinação da massa específica e da densidade relativa pelo densímetro digital.
NBR 14359	Produtos de petróleo – Determinação da corrosividade – método da lâmina de cobre
NBR 14448	Produtos de petróleo – Determinação do índice de acidez pelo método de titulação potenciométrica
NBR 14598	Produtos de petróleo – Determinação do Ponto de Fulgor pelo aparelho de vaso fechado Pensky-Martens
NBR 14747	Óleo Diesel – Determinação do ponto de entupimento de filtro a frio
NBR 15341	Biodiesel – Determinação de glicerina livre em biodiesel de mamona por cromatografia em fase gasosa
NBR	Biodiesel – Determinação de monoglicerídeos, diglicerídeos e ésteres totais

15342	em biodiesel de mamona por cromatografia em fase gasosa
NBR 15343	Biodiesel – Determinação da concentração de metanol e/ou etanol por cromatografia gasosa
NBR 15344	Biodiesel – Determinação de glicerina total e do teor de triglicerídeos em biodiesel de mamona
NBR 15553	Produtos derivados de óleos e gorduras – Ésteres metílicos/etílicos de ácidos graxos – Determinação dos teores de cálcio, magnésio, sódio, fósforo e potássio por espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICPOES)
NBR 15554	Produtos derivados de óleos e gorduras – Ésteres metílicos/etílicos de ácidos graxos – Determinação do teor de sódio por espectrometria de absorção atômica
NBR 15555	Produtos derivados de óleos e gorduras – Ésteres metílicos/etílicos de ácidos graxos – Determinação do teor de potássio por espectrometria de absorção atômica
NBR 15556	Produtos derivados de óleos e gorduras – Ésteres metílicos/etílicos de ácidos graxos – Determinação de sódio, potássio, magnésio e cálcio por espectrometria de absorção atômica

2.2. Métodos ASTM

MÉTODO	TÍTULO
ASTM D93	Flash Point by Pensky-Martens Closed Cup Tester
ASTM D130	Detection of Copper Corrosion from Petroleum Products by the Copper Strip Tarnish Test
ASTM D445	Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids (and the Calculation of Dynamic Viscosity)
ASTM D613	Cetane Number of Diesel Fuel Oil

ASTM D664	Acid Number of Petroleum Products by Potentiometric Titration
ASTM D874	Sulfated Ash from Lubricating Oils and Additives
ASTM D1298	Density, Relative Density (Specific Gravity) or API Gravity of Crude Petroleum and Liquid Petroleum Products by Hydrometer
ASTM D4052	Density and Relative Density of Liquids by Digital Density Meter
ASTM D4530	Determination of Carbon Residue (Micro Method)
ASTM D4951	Determination of Additive Elements in Lubricating Oils by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry
ASTM D5453	Total Sulfur in Light Hydrocarbons, Motor Fuels and Oils by Ultraviolet Fluorescence
ASTM D6304	Test Method for Determination of Water in Petroleum Products, Lubricating Oils, and Additives by Coulometric Karl Fisher Titration
ASTM D6371	Cold Filter Plugging Point of Diesel and Heating Fuels
ASTM D6584	Determination of Free and Total Glycerine in Biodiesel Methyl Esters by Gas Chromatography
ASTM D6890	Determination of Ignition Delay and Derived Cetane Number (DCN) of Diesel Fuel Oils by Combustion in a Constant Volume Chamber

2.3. Métodos EN/ ISO

MÉTODO	TÍTULO
EN 116	Determination of Cold Filter Plugging Point
EN ISO 2160	Petroleum Products – Corrosiveness to copper – Copper strip test

EN ISO 3104	Petroleum Products – Transparent and opaque liquids – Determination of kinematic viscosity and calculation of dynamic viscosity
EN ISO 3675	Crude petroleum and liquid petroleum products – Laboratory determination of density – Hydrometer method
EN ISO 3679	Determination of flash point – Rapid equilibrium closed cup method
EN ISO 3987	Petroleum Products – Lubricating oils and additives – Determination of sulfated ash
EN ISO 5165	Diesel fuels – Determination of the ignition quality of diesel fuels – Cetane engine
EN 10370	Petroleum Products – Determination of carbon residue – Micro Method
EN ISO 12185	Crude petroleum and liquid petroleum products. Oscillating U-tube
EN ISO 12662	Liquid Petroleum Products – Determination of contamination in middle distillates
EN ISO 12937	Petroleum Products – Determination of water – Coulometric Karl Fischer Titration
EN 14103	Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of ester and linolenic acid methyl ester contents
EN 14104	Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of acid value
EN 14105	Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of free and total glycerol and mono-, di- and triglyceride content – (Reference Method)
EN 14106	Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of free glycerol content
EN 14107	Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of phosphorous content by inductively coupled plasma (ICP) emission

	spectrometry
EN 14108	Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of sodium content by atomic absorption spectrometry
EN 14109	Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of potassium content by atomic absorption spectrometry
EN 14110	Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of methanol content
EN 14111	Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of iodine value
EN 14112	Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of oxidation stability (accelerated oxidation test)
EN 14538	Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of Ca, K, Mg and Na content by optical emission spectral analysis with inductively coupled plasma (ICP-OES)
EN ISO 20846	Petroleum Products – Determination of low sulfur content – Ultraviolet fluorescence method
EN ISO 20884	Petroleum Products – Determination of sulfur content of automotive fuels – Wavelength- dispersive X-ray fluorescence spectrometry

Tabela I: Especificação do Biodiesel

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	LIMITE	MÉTODO		
			ABNT NBR	ASTM D	EN/ISO
Aspecto	-	LII (1)	-	-	-
Massa específica a 20° C	kg/m ³	850-900	7148 14065	1298 4052	EN ISO 3675 - EN ISO 12185
Viscosidade Cinemática a 40°C	mm ² /s	3,0-6,0	10441	445	EN ISO 3104
Teor de Água, máx. (2)	mg/kg	500	-	6304	EN ISO

					12937
Contaminação Total, máx.	mg/kg	24	-	-	EN ISO 12662
Ponto de fulgor, mín. (3)	°C	100,0	14598	93	EN ISO 3679
				-	
Teor de éster, mín	% massa	96,5	15342 (4) (5)	-	EN 14103
Resíduo de carbono (6)	% massa	0,050	-	4530	-
Cinzas sulfatadas, máx.	% massa	0,020	6294	874	EN ISO 3987
Enxofre total, máx.	mg/kg	50	-	5453	-
			-		EN ISO 20846
					EN ISO 20884
Sódio + Potássio, máx.	mg/kg	5	15554 15555 15553 15556	-	EN 14108 EN 14109 EN 14538
Cálcio + Magnésio, máx.	mg/kg	5	15553 15556	-	EN 14538
Fósforo, máx.	mg/kg	10	15553	4951	EN 14107
Corrosividade ao cobre, 3h a 50 °C, máx.	-	1	14359	130	EN ISO 2160
Número de Cetano (7)	-	Anotar	-	613 6890 (8)	EN ISO 5165
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx.	°C	19 (9)	14747	6371	EN 116
Índice de acidez, máx.	mg KOH/g	0,50	14448	664	-
			-	-	EN 14104 (10)
Glicerol livre, máx.	% massa	0,02	15341 (5)	6584 (10)	-
			-	-	EN 14105 (10)
			-		EN

(7) Estas características devem ser analisadas em conjunto com as demais constantes da tabela de especificação a cada trimestre civil. Os resultados devem ser enviados pelo produtor de biodiesel à ANP, tomando uma amostra do biodiesel comercializado no trimestre e, em caso de neste período haver mudança de tipo de matéria-prima, o produtor deverá analisar número de amostras correspondente ao número de tipos de matérias-primas utilizadas.

(8) Poderá ser utilizado como método alternativo o método ASTM D6890 para número de cetano.

(9) O limite máximo de 19°C é válido para as regiões Sul, Sudeste, Centro-Oeste e Bahia, devendo ser anotado para as demais regiões. O biodiesel poderá ser entregue com temperaturas superiores ao limite supramencionado, caso haja acordo entre as partes envolvidas. Os métodos de análise indicados não podem ser empregados para biodiesel oriundo apenas de mamona.

(10) Os métodos referenciados demandam validação para as matérias-primas não previstas no método e rota de produção etílica.