

Universidade Federal de Campina Grande



Centro de Ciências e Tecnologia

Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química



**AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DE CATALISADOR A BASE DE ARGILA NA
PRODUÇÃO DE BIODIESEL**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Jakeline Daniela Soares da Silva Nascimento

CAMPINA GRANDE - PB

FEVEREIRO 2010

JAKELINE DANIELA SOARES DA SILVA NASCIMENTO

**AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DE CATALISADOR A BASE DE ARGILA NA
PRODUÇÃO DE BODIESEL**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

CAMPINA GRANDE - PB

FEVEREIRO 2010

JAKELINE DANIELA SOARES DA SILVA NASCIMENTO

**AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DE CATALISADOR A BASE DE ARGILA NA
PRODUÇÃO DE BIODIESEL**

Engenharia Química

Universidade Federal de Campina Grande - UFCG

**Dissertação apresentada ao
Programa de Pós-Graduação
em Engenharia Química da
Universidade Federal de
Campina Grande, em
cumprimento às exigências
para obtenção do Grau de
Mestre. Campina Grande 19
de Fevereiro de 2010**

Orientadores: Prof^ª. Dr^ª. Maria Wilma Nunes Cordeiro Carvalho
(UAEQ/CCT/UFCG)

Prof^ª. Dr^ª. Marta Maria da Conceição
(UAE/CES/UFCG)

CAMPINA GRANDE – PB

FEVEREIRO 2010



FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCC

N244a

2010 Nascimento, Jakeline Daniela Soares da Silva

Avaliação da eficiência de catalisador a base de argila na produção de biodiesel / Jakeline Daniela Soares da Silva Nascimento. - Campina Grande, 2010.

131 p. : il. Color.

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

Referências.

Orientadores : Prof^ª. Dr^ª. Maria Wilma Nunes Cordeiro Carvalho, Prof^ª. Dr^ª. Marta Maria da Conceição.

1. Catalisador Argiloso. 2. Biocombustível. 3. Soja. I. Título.

CDU 544.478.1(043)

JAKELINE DANIELA SOARES DA SILVA NASCIMENTO

AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DE CATALISADORES A BASE DE ARGILA NA
PRODUÇÃO DE BIODIESEL

DISSERTAÇÃO APRESENTADA EM: 19 / 02 / 2010 NOTA: 9,0

EXAMINADORES:



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

-Orientadora



Prof^a. Dr^a. Marta Maria da Conceição

- Orientadora



Prof^o. Dr. José Geraldo Pacheco Andrade

-Examinador Interno



Pesquisadora. Dr^a. Adriana Almeida Silva

-Examinador Externo

CAMPINA GRANDE – PB

FEVEREIRO 2010

Dedico este trabalho

Ao meu Deus que permitiu a minha existência.

Aos meus pais, que me ensinaram a perseverar por meus caminhos.

Ao meu marido, amigo e companheiro.

Aos meus irmãos, amigos que contribuíram com esta conquista.

AGRADECIMENTOS

Ao meu Deus pela força dada em todos os instantes da minha caminhada durante a execução deste trabalho.

Aos meus pais, pelo exemplo de vida que me proporcionaram a seguir.

Ao meu marido Tércio por todo apoio, compreensão e dedicação.

A Bianca Viana pelo seu incentivo no ingresso deste programa de pós-graduação.

A professora Dra. Maria Wilma Nunes Cordeiro Carvalho da unidade acadêmica de engenharia química da UFCG, pela valorosa orientação, compreensão, incentivo, apoio e encorajamento.

A professora Dra. Marta Maria da Conceição da Unidade Acadêmica de Educação do Campus do campos de cuité - UFCG, pela orientação e atenção.

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) pela bolsa concedida.

A professora Dra. Ana cristina da unidade acadêmica de engenharia de materiais, pela autorização para realização das análises de BET e a Adriano Santana pela realização das mesmas.

A professora Dra. Líbia da unidade acadêmica de engenharia química pelas análises de viscosidade.

Ao professor Dr. Antônio Gouveia de Souza pela autorização e permissão para realização das análises de caracterizações do biodiesel no Laboratório de Combustíveis e Materiais da UFPB.

Ao professor Dr. José Geraldo Pacheco pela permissão e autorização para realização das sínteses do biodiesel, através do reator parr e demais caracterizações no laboratório de tecnologia limpas – UFPE, e Alianda pela colaboração nas mesmas.

Aos colegas do laboratório e da pós - graduação pela companhia e colaboração nas atividades

Aos meus irmãos pelo apoio.

Aos professores membros da banca examinadora pela leitura e críticas

A imaginação é mais importante que o conhecimento.
Conhecimento auxilia por fora, mas só o amor socorre por dentro.

Conhecimento vem, mas a sabedoria tarda.

Nenhum homem realmente produtivo
pensa como se estivesse escrevendo uma dissertação.

(Albert Einstein)

NASCIMENTO, Jakeline Daniela Soares da Silva. Avaliação da Eficiência do Catalisador a Base de Argila na Produção do Biodiesel. Campina Grande, 2010. Dissertação (Mestrado) – Curso Pós Graduação Engenharia Química, Universidade Federal de Campina Grande. 2010

RESUMO

A energia mais consumida no mundo provém do petróleo, do carvão e do gás natural. O esgotamento das fontes de energia, especialmente energia fóssil, devido a sua impossibilidade de renovação, tem motivado o desenvolvimento de tecnologias que permitem utilizar fontes renováveis de energia. O biodiesel é biodegradável e renovável, e apresenta características físico-químicas semelhantes às do diesel fóssil. Este trabalho objetiva avaliar a eficiência de um catalisador heterogêneo argiloso na obtenção do biodiesel derivado do óleo de soja pela reação de transesterificação na rota etílica. O óleo de soja e o biodiesel etílico foram caracterizados em função das propriedades físico-químicas, espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IV) e Termogravimetria (TG). Os espectros de infravermelho permitiram a identificação dos grupos funcionais presentes nas amostras. Nas curvas termogravimétricas observou-se que o biodiesel apresentou três etapas de perda de massa atribuídas a decomposição/volatilização dos ésteres etílicos. A caracterização do catalisador por fluorescência de Raios X constatou que 70% da composição é de aluminossilicato comprovando que pertence ao grupo das esmectíticas. Os difratogramas de Raios X e análises BET forneceram dados de cristalinidade e área superficial similares aos encontrados na literatura, permitindo estudo mais detalhado da argila avaliada. Verificou-se a necessidade de mudança na metodologia de obtenção do biodiesel. Utilizou-se um planejamento experimental variando; temperatura de reação e percentual de catalisador e comprovou-se que a maior conversão em ésteres etílicos obtido foi ao efetuar a reação a 196°C e com percentual de catalisador de 3%, despertando-se o interesse em estudar melhores condições para aperfeiçoar o processo reacional.

PALAVRAS-CHAVE: catalisador argiloso; biocombustível; soja.

NASCIMENTO, Jakeline Daniela Soares da Silva. Avaliação da Eficiência do Catalisador a Base de Argila na Produção do Biodiesel. Campina Grande, 2010. Dissertação (Mestrado) – Curso Pós Graduação Engenharia Química, Universidade Federal de Campina Grande. 2010

ABSTRACT

About 90% of energy consumed worldwide comes from oil, coal and natural gas. With the depletion of energy sources, especially fossil fuels, due to its inability to renew, has motivated the development of technologies to use renewable energy. Biodiesel is biodegradable and renewable, and has physical and chemical characteristics similar to those of fossil diesel. This work aims to verify the efficiency of heterogeneous clay catalyst to obtain biodiesel from soybean oil by transesterification in ethylic. The soybean oil biodiesel and ethanol were characterized on the basis of physicochemical properties, absorption spectroscopy in the infrared (IR) and thermogravimetry (TG). The infrared spectra allowed the chemical analysis of the process by identifying the functional groups present in the samples. In the thermogravimetric curves showed that biodiesel made three steps of mass loss attributed to decomposition / volatilization of ethyl esters. The X-ray powder diffraction and BET analysis provided data similar to those found in the literature, allowing more detailed study of clay evaluated. The characterization of the catalyst, according to a semiquantitative analysis, found that 70% of the composition of aluminosilicates is proving that belongs to the group of smectites. There is a need for changes in methods of production of biodiesel from a primary system (S1) for the use of a reaction system (S2), using experimental design and reducing the amount of experiments, taking as input variables, temperature and catalyst and it was shown that the synthesized samples, which showed a higher conversion into ethyl esters was the sample of 196 ° C and percentage of catalyst 3% of waking up the interest in studying the best conditions to optimize the reaction process.

KEYWORDS: argillaceous catalyzer; biofuel; soy.

LISTA DE SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ANP	Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
AOCS	American Oil Chemists Society
ASTM	American Society of Testing and Materials
B100	Biodiesel puro
BET	Adsorção de Nitrogênio
°C	Grau Celsius
DNPM	Departamento Nacional de Produção Mineral
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial
DRX	Difração de Raios X
FRX	Fluorescência de Raios X
IV	Infravermelho
DTA	Análise Térmica Diferencial
TG	Termogravimetria

CEPLAC	Comissão Executiva do Plano da Lavoura Cacaueira
GTI	Grupo de trabalho interministerial
INT	Instituto Nacional de Tecnologia
IPT	Instituto de Pesquisas Tecnológicas
MCT	Ministério da Ciência e Tecnologia
LACOM	Laboratório de Combustível
LCMa	Laboratório de Caracterizações de Materiais
MME	Ministério de Minas e Energia
USDOE	Departamento de Energia dos Estados Unidos
USDA	Departamento de Agricultura dos Estados Unidos
UFCE	Universidade Federal do Ceará
UFCG	Universidade Federal de Campina Grande
UFPB	Universidade federal da Paraíba
UFPR	Universidade federal do Paraná
USP	Universidade de São Paulo

LISTA DE FIGURAS

Figura 2. 1 Cronograma do percentual de biodiesel no Brasil.....	32
Figura 2.2 Cronograma do percentual atual de biodiesel no Brasil.....	33
Figura 2.3 Percentagem de óleo na semente da soja e a produção por equitares...	38
Figura 2.4 Etapas da reação de transesterificação.....	40
Figura 2. 5 Formação dos compostos argilosos.....	46
Figura 2. 6 Hidratação das esmectíticas.....	47
Figura 2. 7 Argilas em meio aquoso e seco.....	48
Figura 3. 1 Sistema de produção do biodiesel (S1).....	56
Figura 3.2 Sistema de produção do biodiesel (S2).....	58
Figura 3.3 Componente do reator.....	58
Figura 3.4 Decantação do biodiesel após a lavagem (S1) e decantação do biodiesel após síntese S2.....	59
Figura 4. 1 Espectro do Infravermelho (IV) do óleo de soja refinado.....	73
Figura 4. 2 Curvas de TG/DTG do óleo de soja.....	74
Figura 4. 3 Curva DSC do óleo de soja.....	75
Figura 4. 4 Difratoograma de raios X da argila K-10.....	76
Figura 4. 5 Curva TG da K-10.....	78
Figura 4.6 Curva Isoterma Linear da argila k-10.....	81
Figura 4. 7(a) Espectro do IV do Bio-75.....	84
Figura 4. 7(b) Espectro do IV do Bio-100.....	84
Figura 4. 7(c) Espectro do IV do Bio-130.....	84
Figura 4. 7(d) Espectro do IV do Bio-150.....	84
Figura 4. 8 Curvas TG/DTA do Bio-75.....	85
Figura 4. 9 Curvas TG/ DTA do Bio-100.....	86
Figura 4. 10 Curvas TG/ DTA do Bio-130.....	87
Figura 4. 11 Curvas TG/DTA do Bio-150.....	88
Figura 4. 12(a) Curvas (DSC) Bio-75.....	89
Figura 4. 12(b) Curvas (DSC) Bio-100.....	89
Figura 4. 12(c) Curvas (DSC) Bio-130.....	89

Figura 4. 12(d) Curvas (DSC) Bio-150.....	89
Figura 4. 13(a) espectro IV do biodiesel à 100°C com 5% do catalisador.....	92
Figura 4. 13(b) Espectro IV do biodiesel à 100°C com 1% do catalisador.....	92
Figura 4. 13(c) Espectro IV do biodiesel à 140°C com 1% do catalisador.....	92
Figura 4. 13(d) Espectro IV do biodiesel à 140°C com 3% do catalisador.....	92
Figura 4. 13(e) Espectro IV do biodiesel à 140°C com 5% do catalisador.....	93
Figura 4. 13(f) Espectro IV do biodiesel à 180°C com 1% do catalisador.....	93
Figura 4. 13(g) Espectro IV do biodiesel à 180°C com 5% do catalisador.....	93
Figura 4.14 Gráfico de Pareto para C _o na reação de transesterificação do biodiesel.....	99
Figura 4.15 Superfície de resposta e curva de nível para variação de catalisador e temperatura	102

LISTA DE TABELAS

Tabela 3. 1 Níveis reais e decodificados das variáveis do planejamento fatorial 2^2 .	69
Tabela 3. 2 Matriz de ensaios do planejamento fatorial 2^2 incluindo o ponto central.....	70
Tabela 4. 1 Análises do óleo de soja refinado.....	71
Tabela 4.2 Composição Química da argila K-10.....	77
Tabela 4.3 Característica textural do catalisador.....	79
Tabela 4. 4 Caracterização do biodiesel derivado do óleo de soja.....	82
Tabela 4. 5 Caracterização do biodiesel utilizando S2.....	91
Tabela 4.6 Teores de ésteres presentes na amostras do biodiesel (S2).....	94
Tabela 4.7 Análise cromatográfica de duas amostras testes.....	95
Tabela 4.8 Experimentos realizado no planejamento 2^2 com pontos centrais e axiais	96
Tabela 4.9 Efeito estimado, erro puro e grau de significância estatística, para cada fator no modelo decodificado.....	98
Tabela 4.10 resultado da ANOVA para modelo ajustado para variação de catalisador na transesterificação do biodiesel	100

LISTA DE QUADRO

Quadro 3. 1 Reagentes utilizados.....	54
---------------------------------------	----

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 3. 1 Índice de Acidez.	60
Equação 3. 2 Índice de peróxido	61
Equação 3.3. Conversão em ésteres.....	66
Equação 3.4 Coeficiente em função do numero de variáveis	68
Equação 3.5 Número de Experimento.....	69
Equação 4.1 Valores significativo para calculo da conversão	99

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 INTRODUÇÃO	22
1.0 INTRODUÇÃO	22
1.1 Justificativa	26
1.2 Objetivos	27
1.2.1 Objetivo Geral	27
1.2.2 Objetivos Especificos	27
CAPÍTULO 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	28
2.0 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	28
2.1 <i>Biocombustível</i>	28
2.1.1 <i>Biodiesel</i>	30
2.1.1.1 <u><i>Vantagens do biodiesel</i></u>	34
2.1.1.2 <u><i>Desvantagens do biodiesel</i></u>	35
2.2 <i>Óleo de soja como prima para a produção do biodiesel</i>	36
2.3 <i>Produção de biodiesel por transesterificação em rota etílica</i>	38
2.3.1 Processos homogêneos	41
2.3.2 Processos heterogêneos	42
2.4 <i>Argilas</i>	44
2.4.1 Utilização de argilas como catalisadores	49
2.4.2 Argila acidificada para produção de biodiesel	50
2.4.3 Reservas nacionais de bentonitas	52
CAPÍTULO 3 MATERIAIS E MÉTODOS	54
3.0 MATERIAIS E MÉTODOS	54
3.1 Materiais e Reagentes	54
3.2 Metodologia	55
3.2.1 Sistema reacional 1	55
3.2.2 Sistema reacional 2	57

3.3	Caracterização físico-química do óleo e biodiesel	60
3.3.1	Índice de acidez para o óleo	60
3.3.2	Índice de peróxido para o óleo	61
3.3.3	Teor de umidade para o óleo e biodiesel	62
3.3.4	Densidade para o óleo e biodiesel	62
3.3.5	Viscosidade para o óleo e biodiesel	62
3.3.6	Estudo térmico para o óleo e biodiesel	63
3.3.6.1	<u>Estudo térmico diferencial (DTA)</u>	63
3.3.6.2	<u>Termogravimetria (TG)</u>	63
3.3.6.3	Calorimetria diferencial exploratória (DSC)	64
3.3.7	Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IV) do óleo e biodiesel	64
3.3.8	Ponto de fluidez do óleo e biodiesel	64
3.3.9	Ponto de nevoa do óleo e biodiesel	65
3.3.10	Cromatografia gasosa (CG)	65
3.4	Caracterização do catalisador argiloso	67
3.4.1	Difração de raios X (DRX)	67
3.4.2	Fluorescência de raios X (FRX)	67
3.4.3	Análise textural (BET)	68
3.5	Planejamento experimental	68
CAPÍTULO 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES		71
4.0	Resultados e discussão	71
4.1	Caracterização físico-química do óleo de soja	71
4.1.2	Espectroscopia de absorção na região do infravermelho	73
4.1.3	Curva termogravimétrica do óleo de soja (TG)	74
4.1.4	Calorimetria exploratória diferencial (DSC)	75
4.2	Caracterizações do catalisador	76
4.2.1	Análise por difratograma de raios X	76
4.2.2	Composição química por fluorescência de raios X	77
4.2.3	Estudo térmico (TG/DTA)	78
4.2.4	Análise textural (BET)	79

4.2.5	Isotermas da argila K-10 utilizado como catalisador	81
4.3	Caracterizações dos produtos obtidos no sistema reacional 1 (S1)	82
4.3.1	Espectro de absorção da região do infravermelho (IV)	83
4.3.2	Estudo térmico do biodiesel (TA)	85
4.3.3	Calorimetria diferencial exploratória (DSC)	89
4.4	Caracterizações do biodiesel obtido pelo S2	90
4.4.1	Espectroscopia de absorção na região do infravermelho do biodiesel obtido pelo S2	92
4.4.2	Análise de Cromatografia gasosa do biodiesel obtido pelo sistema S2	94
4.4.3	Análise de cromatografia gasosa em duas amostras extras	95
4.5	Planejamento experimental	96
CAPÍTULO 5 CONCLUSÃO		103
SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS		104
REFERÊNCIAS		105
ANEXOS		115
ANEXO A		116
ANEXO B		124

CAPÍTULO 1 INTRODUÇÃO

O biodiesel é um combustível alternativo, originado a partir de processo químico que utiliza gorduras vegetais ou animais, associadas a um álcool (metílico ou etílico) denominado processo de transesterificação. Na transesterificação ocorre a quebra das moléculas de triacilglicerídeos em ésteres de ácidos graxos. Esta reação é conduzida na presença de um catalisador adequado como, por exemplo, um álcool. Tal biocombustível pode ser utilizado como substituto do óleo diesel convencional, porém possui características bem diferentes das do combustível mineral, como o teor de enxofre que não é apresentado no biodiesel (MEDINA, 2005).

O consumo do diesel no Brasil pode ser dividido em três grandes setores: transporte, agropecuário e de transformação. No setor de transportes, que representa mais de 75% do total consumido; o agropecuário que representa cerca de 16% do consumo; e o de transformação, que utiliza o produto na geração de energia elétrica e corresponde à cerca de 5% do consumo total de diesel no país. O biodiesel é um combustível renovável apresenta-se como um forte substituto do diesel nesses três setores, podendo ser utilizado puro (B100) no setor de transformação, em geradores, e no agropecuário especificamente em tratores, em frações de B2 a B20 no setor automobilístico (ANP, 2007).

Considerando que os motores a diesel são 18% mais eficientes que os a gasolina com a liberação de carros de passeio a diesel, obtendo-se gradativamente uma substituição dos motores a diesel para rodarem com biodiesel. Assim 23,5 bilhões de litros gastos com gasolina serão poderiam substituídos por diesel. No entanto, utilizando as frações de biodiesel precisaríamos de 18% menos diesel para substituir a gasolina. Isso resultaria numa economia de 19,2 bilhões de litros. Somando mais os 49,1 bilhões de litros de diesel teriam-se um total de 68,3 bilhões de litros. Como o biodiesel possui uma densidade energética em torno de 5-8% menor que o diesel de

petróleo, mas apresenta melhor lubricidade e uma combustão mais completa, pode ocorrer uma perda de rendimento em torno de 2%. Por segurança precisa-se de 2% mais biodiesel, correspondente a 69,6 bilhões de litros (ANP, 2007).

Um estudo patrocinado pelo Departamento de Agricultura dos Estados Unidos (USDOE/USDA) concluiu que o biodiesel reduz as emissões de dióxido de carbono em 78% quando comparado com petrodiesel. As emissões de monóxido de carbono são 48% menores que as do diesel. O biodiesel possui um conteúdo maior de oxigênio, o que ajuda a atingir uma taxa de combustão alta. As emissões de material particulado são aproximadamente 47% menores que as emissões totais no diesel, no entanto as emissões totais de hidrocarbonetos são em média 67% menores que o diesel. O biodiesel é livre de enxofre, portanto, óxidos e sulfatos de enxofre são essencialmente eliminados quando comparado ao diesel. Emissões de NO_x aumentam no uso do biodiesel puro em cerca de 10%. Entretanto, algumas tecnologias e aditivos estão em pesquisa a fim de reduzir este problema.

As previsões mais otimistas estimam que, em 50 anos haverá dificuldade para se manter funcionando motores à base de derivados de petróleo. Além disso, é bem provável que, à medida que aproximam-se da escassez dos combustíveis fósseis, deverá haver um aumento gradativo no preço destes derivados. Obviamente, alternativas de biocombustíveis, que hoje ainda são consideradas de preço elevado, atingirão rapidamente valores competitivos. Isso já é realidade no Brasil com o álcool etílico, pois o Brasil domina a tecnologia mundial de bioprodução de etanol a partir da cana de açúcar e possui a maior frota de veículos movida por esse biocombustível (cerca de 7 milhões de automóveis, em 2009), de fonte renovável e que não contribui para aumento do CO₂ liberado, além de não produzir os gases tóxicos típicos dos derivados de petróleo (BIODIESEL,2007). É verdade que falta uma política mais efetiva do governo para o setor de biocombustíveis, mesmo assim há avanços importantes já verificados por pesquisadores da Unicamp (Universidade Estadual de Campinas), biocombustível a partir do bagaço de cana. UFPR (Universidade Federal do Paraná, biodiesel adicionado ao óleo diesel para movimentar ônibus urbano em Curitiba), UFRJ (Universidade

federal do Rio de Janeiro, biodiesel a partir de óleo usado em lanchonete) e dezenas de outras unidades de pesquisa no Brasil, mostrando a viabilidade de uso da biomassa como fonte alternativa viável de energia (BIODIESEL, 2007)

Devido à diversidade de fontes de oleaginosas, o Brasil entra como a potência geradora da matriz energética renovável. O governo federal concretizou a entrada do biodiesel no mercado nacional de combustíveis a partir de 2004, BRASIL, com a medida provisória n.º214 de 13.09.2004 de 26 de outubro de 1999, que altera dispositivos das Leis nos 9.478, de 6 de agosto de 1997, e 9.847, de 26 de outubro de 1999 (ANEXO A).

O maior desafio do Programa Nacional de Biodiesel (PNB) foi autorizar a utilização do biodiesel, em mistura ao diesel mineral (inicialmente B2), minimizando com isto as importações deste último, que representam hoje cerca de 9% do total consumido. Além desta diminuição de importações, o PNB se reveste de um caráter de inclusão social, pois prevê que a produção regionalizada de oleíferas, minimiza o crescimento de favela nas grandes cidades aumentando assim a geração de emprego local (BIODIESEL 2007). O óleo vegetal de soja pode ser obtido por meio de prensas que são equipamentos que esmagaram os grãos ou semente, ou por extração, através de solvente, mantendo neste método, a conservação de suas proteínas em especial, a lecitina que tem um valor nutricional elevado. O processo catalítico reacional do óleo de soja refinado com o catalisador e o álcool pode ser homogêneo ou heterogêneo. Nos processos homogêneos o valor agregado para remoção desse catalisador é elevado, o que gera um custo adicional ao produto final. A utilização nos processos heterogêneos é simplificada nas etapas de tratamento do produto final, devido ao catalisador ser facilmente separado do sistema reacional, através da filtração simples e ainda pode ser reutilizado. Dentre os catalisadores mencionados na literatura para esta aplicação, estão incluídas, as argilas, resinas de trocas iônicas e zeólitas.

As argilas podem ser encontradas nos mais diversos tipos de produtos, como cerâmicas entre outros, ou mesmo utilizadas durante o processo de obtenção de determinados produtos como os cosméticos. São vários os fatores que fazem das argilas um dos produtos naturais mais utilizados na atualidade dentre os quais destacamos; seu baixo custo, os diferentes tipos e a forma que

são encontradas na natureza (naturalmente moídas ou em blocos), sua abundância, dentre outros, destaque-se os estudos já realizados de argilas como catalisadores para síntese do biodiesel.

Maria e outros (2009) utilizaram argilas de coloração verde como catalisador na esterificação do colesterol, com a caracterização espectroscópica e por métodos de análise térmica do produto final e/ou reagentes de partida, com objetivo de combinar a síntese de um éster do colesterol utilizando um catalisador reutilizável, que foi a argila montmorillonite K10.

Para Rodrigues, Pereira e Valenzuela-Diaz (2006) caracterizou argilas esmectíticas tanto na forma natural com quimicamente ativada visando sua aplicação na catalise.

Amaral e Mandelli (2008) relatam que se utilizou das argilas pilarizadas como catalisadores heterogêneos, como intuito de estudar a oxidação do ciclooctano catalisador por montmorilonita K-10 e peróxido de hidrogênio como oxidante.

Para Aroeira, Resende e Pinto (2008), avaliaram a atividade catalítica das argilas naturais e comerciais k-10 na esterificação, observando o percentual de conversão em ésteres.

Rodrigues, Silva e Silva (2004), utilizaram argilas esmectíticas, obtidas no estado da Paraíba na forma in-natura e quimicamente tratadas com objetivo de remover PB^{2+} nos efluentes sintético.

Silva (2007) relata o estudo da transesterificação do óleo de soja pela rota heterogênea utilizando MCM-41 como catalisador, este catalisador sofre uma impregnação de 5, 10, e 15% de óxido de molibdênio (Mo/MCM-41), com intuito de verificar o teor de conversão em ésteres e verificou que das amostras a que obteve um melhor resultado foi amostra com 5%Mo/MCM-41, porém estes valores não atenderam as expectativas.

Justificativa

O emprego de um processo catalítico heterogêneo facilita a separação do biocombustível do meio reacional e, em princípio, permite a reutilização do catalisador. Há um interesse considerável em desenvolver novos catalisadores para reações orgânicas baseados em sólidos inorgânicos e neste contexto o uso de argilas merece destaque na catálise heterogênea, onde o reagente/produto encontra-se em fases diferentes o que facilita a separação do catalisador e do produto.

A utilização das argilas como catalisadores apresenta um avanço no campo da química ambientalmente correto. Devido à necessidade de se enfatizar o desenvolvimento de processos químicos menos danosos ao ambiente e na busca de otimização de processos que envolvam a substituição em reações de ácidos e bases aquosas por catalisadores sólidos, há um grande interesse no estudo ou no desenvolvimento de novos catalisadores que sejam a base de sólidos inorgânicos. Além da relação custo benefício, pois o valor de mercado para uma tonelada de argilas apresenta preço inferior com relação aos demais catalisadores, considerando que uma tonelada tem valor aproximado de R\$ 1.000 reais.

O estado da Paraíba tem a maior reserva nacional de Bentonita, onde a empresa **BENTONISA BENTONITA DO NORDESTE S.A** trabalhar com a extração e comercialização de argilas, e tem despertado o interesse em ser parceiro neste trabalho, fornecendo a argila que será utilizada como catalisador na reação de transesterificação para obtenção do Biodiesel.

As universidades Federais de Campina Grande(UFCG), da Paraíba(UFPB), do Rio de Janeiro(UFRJ), formaram uma parceira junto a **BENTONISA**, com objetivo de desenvolver novos catalisadores a base de argila para produção do Biodiesel.

Silva (2008) utilizou três sistemas reacionais e várias argilas com intuito de selecionar a que apresentasse um melhor desempenho na atividade catalítica durante a reação de transesterificação.

OBJETIVOS

1.2.1 Objetivo Geral

Este trabalho tem por objetivo avaliar a eficiência da argila ácida como catalisador na produção do biodiesel utilizando o óleo de soja refinado.

1.2.2 Objetivos Específicos

Como objetivos específicos têm-se:

- Caracterizar o óleo de soja quanto ao índice de acidez, viscosidade cinemática (40°C), massa específica (20°C), teor de umidade e espectroscopia na região do infravermelho;
- Estudar o comportamento térmico do óleo de soja por termogravimetria (TG) e por calorimetria diferencial exploratória (DSC);
- Avaliar a aplicação da argila comercial K-10 na reação de transesterificação do óleo de soja pela rota etílica utilizando dois sistemas reacionais;
- Estudar as características texturais (área específica, volume poroso, diâmetro de poro) e fase cristalina da argila K-10;
- Produzir o biodiesel pela rota etílica usando a argila como catalisador;
- Avaliar as características físicas e químicas do biodiesel produzido;

CAPÍTULO 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo será abordado uma revisão da literatura dos óleos vegetais e de catalisadores argilosos na produção do biocombustível, correlacionando o tema em destaque e o setor energético.

2.1 Biocombustível

O Brasil tem capacidade para liderar o maior mercado de energia renovável do mundo. Isso porque no país existe matéria prima renovável em abundância para fabricar o biocombustível – combustível de origem vegetal, como cana de açúcar, óleos vegetais e da madeira, derivados de leite, gordura animal, entre outros (FAÇANHA, 2004).

O uso do petróleo como fonte energética representa uma das maiores causas da poluição do ar, e sua queima contribui para o efeito estufa. A energia renovável é uma alternativa para reduzir o efeito estufa. Além disso, o uso dela faz com que o país diminua a dependência do combustível fóssil. O tipo mais difundido de biocombustível no Brasil é o álcool proveniente da cana - de - açúcar. Sua principal vantagem é a menor poluição que causa em comparação aos combustíveis derivados do petróleo. A cana é um produto completo porque produz açúcar, álcool e bagaço, cujo vapor gera energia elétrica. Contudo, possui diversas desvantagens, como o fato de não resolver o problema da dependência do petróleo.

Conforme Brito (2002), o biocombustível que se mostra totalmente viável é o álcool, pois já existem tecnologias e experiências em grande escala na área. Em muitos locais, já existe a eliminação da queima da cana de açúcar, o que aumenta a produtividade. Sem a queima da cana, sobra a palhada, que é um componente estratégico em nível de energia. Só a palha dá mais energia que a própria cana, além de aumentar o número de empregos no processo de

colheitas, aumenta o teor de matéria orgânica do solo e reduzir a poluição do ar.

Os bicomcombustíveis do Brasil estão na pauta das empresas globais e de instituições focadas na redução da pobreza mundial. E os parceiros internacionais estão chegando: a Cargill adquiriu, em junho de 2006, 63% do capital da usina Cevasa (em São Paulo); o investidor George Soros comprou, no início do ano de 2006, a usina mineira de Monte Alegre; o governo japonês firmou acordo com o Brasil, com vistas a projetos comuns em pesquisa, produção e distribuição de etanol, investimentos que podem ir a US\$ 1,2 bilhão. O valor noticiou, ainda, que o banco francês Société Générale está criando um fundo para investir mais de US\$ 1 bilhão em usinas brasileiras de açúcar e álcool. (BOCCARDO, 2005).

Segundo a ANP (2007) cerca de 5% de toda a energia produzida no planeta é de fonte renovável e estima-se que em 2060, quando a população do planeta deverá ser de 12 bilhões de pessoas, 70% de toda a energia produzida será renovável. Oito países possuem 81% de toda a reserva mundial de petróleo; seis países detêm 70% de todas as reservas de gás natural e oito países possuem 89% da reserva total de carvão mineral. As previsões mais otimistas estimam que, em 50 anos haverá dificuldade para se manter funcionando motores à base de derivados de petróleo. Por outro lado, Ásia, África e América Latina importam metade da energia para uso comercial. Estes países, em geral, vendem produtos agrícolas a um preço baixo e compram energia a preços cada vez mais elevados, gerando resultados bastante desfavoráveis em suas balanças comerciais. Os estudos atuais têm demonstrado que a produção mundial de petróleo chegou ao seu ápice, devendo declinar ao longo dos próximos 50 anos, até o seu desaparecimento como fonte de energia, restando apenas para fins industriais. O Brasil é um dos poucos países do mundo que aumentará a produção de petróleo ao longo dos próximos 15 anos, essencialmente com a confirmação de novas reservas obtidas na região do pré-sal, o que a deixará o país em uma posição confortável na conjuntura mundial referente às reservas de petróleo e seus derivados.

2.1.1 Biodiesel

O biodiesel surgiu mundialmente como uma alternativa promissora aos combustíveis minerais, derivados do petróleo. O caráter renovável torna o produto uma fonte importante de energia em longo prazo. Outra característica importante é sua contribuição para a melhoria da qualidade do ar, devido à redução na emissão de gases poluentes e enxofre. Além disso, no processo de transesterificação resulta como subproduto a glicerina. A transesterificação, embora seja uma reação química simples, pode ser otimizada, em função das condições experimentais como razão molar entre triacilglicerídeos e álcool, concentração de catalisador e temperatura da reação. Em termos de emissões de carbono fóssil, que contribuem para o efeito estufa, o uso da mistura B20, implicaria na redução de até 1,15 milhões de toneladas em emissões de dióxido de carbono, considerando todo o ciclo de vida do éster etílico de soja, sendo seu aproveitamento outro aspecto importante na viabilização do processo de produção do biodiesel, fazendo com que ele se torne competitivo no mercado de combustíveis (RAMOS, 2008).

O biodiesel é um combustível oxigenado, portanto tem uma queima mais completa o que permite reduzir as emissões poluentes do motor. No caso de misturas biocombustível/ diesel, verifica-se que quanto maior a porcentagem do combustível alternativo na mistura, maior será a redução destas emissões. O desempenho do motor, tanto com bio puro ou com as misturas biodiesel/ diesel, é virtualmente o mesmo que o obtido com óleo diesel puro. Além disso, o poder calorífico da alternativa energética se encontra muito próximo do óleo diesel e, mesmo quando adicionado em pequenas quantidades, à fonte renovável proporciona uma sensível melhora na lubricidade do combustível. Esta característica é particularmente importante quando se coloca como objetivo a utilização de óleo diesel de baixo teor de enxofre, que reconhecidamente apresenta baixa lubricidade (MCCORMICK ; GRABOSKI, 2001).

O biodiesel possui um maior ponto de fulgor (temperatura mínima na qual a mistura combustível-ar torna-se inflamável) que o diesel mineral

(FERNANDO; HANNA, 2001), ou seja, isto significa que o biodiesel é mais seguro no que se refere ao processo de armazenamento e transporte devido sua alta octanagem evitando explosões por não ser inflamável nas condições ambientais.

Parente (2003) relata que no Brasil, desde a década de 20, o Instituto Nacional de Tecnologia - INT já estudava e testava combustíveis alternativos e renováveis. Desde a década de 70, por meio do INT, do Instituto de Pesquisas Tecnológicas - IPT e da Comissão Executiva do Plano da Lavoura Cacaueira - CEPLAC, vêm sendo desenvolvidos projetos de óleos vegetais como combustíveis, com destaque para o DENDIESEL. Na década de 70, a Universidade Federal do Ceará - UFCE desenvolveu pesquisas com o intuito de encontrar fontes alternativas de energia. As experiências acabaram por revelar um novo combustível originário de óleos vegetais e com propriedades semelhantes ao óleo diesel convencional, o biodiesel. O professor Expedito Parente é autor da patente PI - 8007957, que é primeira patente brasileira para produção de biodiesel e de querosene vegetal de aviação. Com o envolvimento de outras instituições de pesquisas, da Petrobrás e do Ministério da Aeronáutica, foi criado o PRODIESEL em 1980. O combustível foi testado por fabricantes de veículos a diesel. A UFCE também desenvolveu o querosene vegetal de aviação para o Ministério da Aeronáutica. Após os testes em aviões a jato, o combustível foi homologado pelo Centro Técnico Aeroespacial.

Parente (2003) afirma em outubro de 2002, o Ministério da Ciência e Tecnologia – MCT lançou o Programa Brasileiro de Desenvolvimento Tecnológico do Biodiesel - PROBIODIESEL. Esse programa tem por objetivos desenvolver as tecnologias de produção e o mercado de consumo de biocombustíveis e estabelecer uma Rede Brasileira de Biodiesel que congregue e harmonize as ações de especialistas e entidades responsáveis pelo desenvolvimento desse setor da economia. O PROBIODIESEL também visa desenvolver e homologar as especificações do novo combustível e atestar a viabilidade e a competitividade técnica, econômica, social e ambiental, a partir de testes de laboratório, bancada e campo. Em julho de 2003, o Ministério de Minas e Energia - MME lançou o Programa Combustível Verde - Biodiesel, tendo sido estabelecida uma meta de produção de 1,5 milhões de toneladas de biodiesel, destinado ao mercado interno e à exportação. O

objetivo desse programa é diversificar a bolsa de combustíveis, diminuir a importação de diesel de petróleo e ainda criar emprego e renda no campo. Esses programas recentes poderão, contudo, ser reorientados em razão do relatório emitido em janeiro de 2004 pelo Grupo de Trabalho Interministerial - GTI Biodiesel sob coordenação da Casa Civil, formado em julho de 2003, para a viabilidade do biodiesel. O grupo teve como finalidade estudar a viabilidade técnica, econômica, social e ambiental do biodiesel e propor ações para sua utilização no país. O GTI Biodiesel concluiu que os desafios tecnológicos e a inexistência, até o momento, de testes conclusivos e certificados relativos ao uso do biodiesel não devem representar empecilhos ao desenvolvimento imediato de ações que estimulem o seu uso. A produção e consumo de biodiesel podem ser um vetor de desenvolvimento que pode atender necessidades, objetivos e metas os mais variados consentâneos com nossas diferentes realidades

De acordo com a lei 11.097/2005 que estabelece percentuais mínimos de mistura de biodiesel e o monitoramento da inserção do novo combustível no mercado, a Figura 2.1 ilustra o percentual proposto de biodiesel utilizado durante o período, no qual desde 01 de junho de 2008, o governo brasileiro antecipou a utilização obrigatória do percentual de 3% do biodiesel ao diesel, e em 01 de junho de 2009, o governo antecipou o uso obrigatório da fração de 4% do biodiesel ao diesel, já esta autorizada desde janeiro de 2010 a utilização da fração de 5% do bio ao diesel, conforme ilustra a Figura 2.2.



Figura 2. 1 Cronograma do percentual de biodiesel no Brasil.

Fonte: Ministério do desenvolvimento agrário

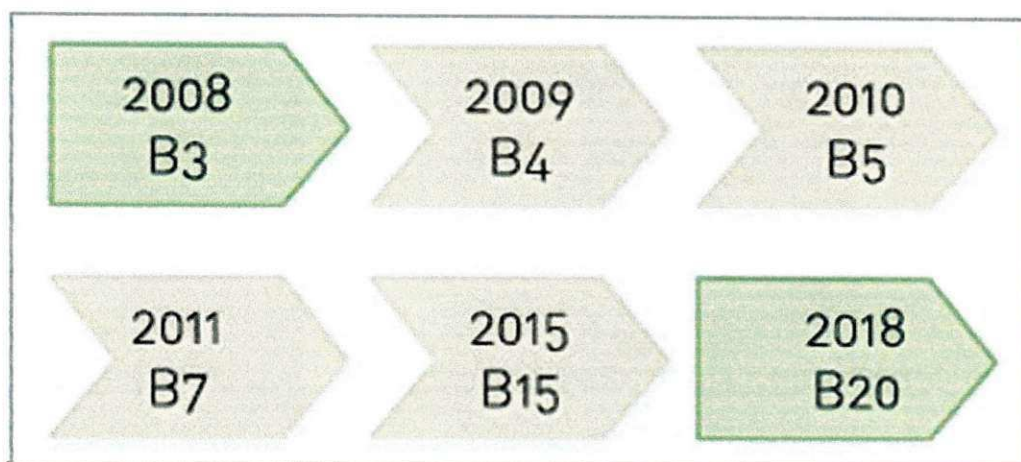


Figura 2. 2 Cronograma do percentual atual de biodiesel no Brasil

Fonte: <http://brasilbio.blogspot.com>

Lei 11.097 de 13 de janeiro de 2005 definiu o biocombustível como sendo: “combustível derivado da biomassa renovável para uso em motores a combustão interna”. Conforme o regulamento a definição para biodiesel na mesma lei é: “Biocombustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão”. 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 (SILVA, 2005)

A maior parte do biodiesel atualmente produzido no mundo deriva do óleo de soja, utilizando metanol e catalisador alcalino. Porém, todos os óleos vegetais, enquadrados na categoria de óleos fixos ou triglicerídeos, podem ser transformados em biodiesel (BIODIESEL NO MUNDO, 2005).

A soja responde por 90% da produção de óleo vegetal no Brasil. Isso significa que a indústria processadora brasileira é fortemente amparada pela cultura da soja tornando-a uma cultura promissora para contribuir na produção de biodiesel.

Dantas e outros (2007) relatam que a utilização da via etílica na produção do biodiesel, o caracteriza como combustível 100% verde, pois o etanol apresenta baixa toxicidade. O Brasil por ser um dos maiores produtores de etanol do mundo, estimula-se estudos de seu uso em substituição ao

metanol. O que se poderia preliminarmente afirmar que utilizando a via etílica e os óleos vegetais em especial a soja pela sua maior produção nacional, ter-se-ia um produto totalmente independente do petróleo de características e origem ambientalmente corretas.

Vantagens do Biodiesel

Dentre as principais vantagens do Biodiesel cita-se:

- O ponto de combustão na sua forma pura é de mais de 300 F contra 125 F do diesel comum;
- O uso dele resulta numa notável redução dos odores, o que é um benefício real em espaços confinados;
- Apresenta uma combustão mais completa por ser oxigenado;
- Na sua forma natural pode ser armazenado em qualquer lugar onde o petróleo é armazenado e, devido ao fato de ter maior ponto de fusão é ainda mais seguro o transporte deste;
- Funciona em motores convencionais;
- Requer mínimas modificações para operar em motores já existentes;
- É Fonte renovável, contribuindo para a redução do dióxido de carbono;
- Pode ser usado sozinho ou misturado em qualquer quantidade com diesel de petróleo;
- Por ser mais lubrificante, aumento da vida útil dos motores;
- É biodegradável e não tóxico;
- Obedece ao ciclo de carbono e contribui com os impactos ambientais. 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, favorecendo a fixação do carbono atmosférico como matéria orgânica, diminuindo o teor de gás carbônico (CO₂) na atmosfera e reduzindo o aquecimento global (CICLO CARBONO, 2009)

- Aspecto tecnológico: O uso comercial do biodiesel, além de promover aprimoramento da tecnologia fortalece a indústria nacional de bens e serviço, não havendo necessidade de adaptar os motores ciclo a diesel.
- Aspecto social: O selo social concederá benefícios fiscais aos produtores industriais que adquirir matéria prima de agricultura familiar. Estudo desenvolvido pelo governo mostra que a cada emprego gerado no campo 03 empregos são gerados na cidade (ENERGIA LIMPA, 2009).
- Aspecto econômico: Uso do biodiesel a partir das frações (B2 A B20) é capaz de gerar um grande mercado interno potencial, possibilitando ganho na balança comercial resultando na redução das importações de petróleo. Poderia ser utilizado em geradores de energia elétrica em comunidade isoladas e dependentes dos geradores a diesel (ENERGIA LIMPA, 2009).

2.1.1.1 Desvantagens do Biodiesel

Como desvantagens têm-se:

- **Cristalização em baixas temperaturas:** Em regiões de clima muito frio, a viscosidade do biodiesel aumenta bastante. Assim como o diesel, podem ocorrer formações de pequenos cristais, que se unem e impedem o bom funcionamento do motor. Porém, existem diversas precauções que podem ser tomadas para contornar este problema.
- **Emissões de Nox:** De todas as partículas prejudiciais, esta é a única que com biodiesel apresenta ligeiro aumento. O óxido de nitrogênio pode aumentar até 15% no uso de B100. O NOx é um grande responsável pela baixa qualidade do ar em São Paulo. A boa notícia é

que com o uso de aditivos ou alteração nos motores as emissões diminuem consideravelmente.

- **Limpeza dos bicos injetores:** Nos motores que sempre usaram diesel, pode ocorrer, nos primeiros abastecimentos com biodiesel, a liberação de sujeiras e resíduos acumulados no tanque. Assim, é recomendada uma limpeza do tanque de combustível e troca do filtro quando iniciar o uso de biodiesel e quando completar 100 horas de uso, uma nova troca do filtro de óleo deve ser realizada.
- **Troca de peças:** Nos motores de ciclo diesel fabricados até 2002/2003 poderá ser necessário a troca de alguns retentores da bomba injetora, pois o biodiesel é bastante agressivo sobre essas borrachas. A mudança no motor é simples e barata. Nos motores fabricados após esta data, provavelmente não será necessária qualquer adaptação. Para aqueles mais assustados que tem um carro antigo, não se preocupem, o código de trânsito brasileiro proíbe que os consumidores sejam obrigados a adaptarem seus veículos (e ainda haverá muito tempo até o B100), (MOTOR DIESEL, 2006).

2.2. Óleo de soja como matéria prima para produção do Biodiesel

A soja é considerada um alimento funcional, pois fornece nutrientes ao organismo e traz benefícios para a saúde. É rica em proteínas, possui isoflavonas e ácidos graxos insaturados e, segundo pesquisas na área médica, tem ação na prevenção de doenças crônico-degenerativas. Também é uma excelente fonte de minerais como ferro, potássio, fósforo, cálcio e vitaminas do complexo B. A queima do óleo de soja também libera CO₂. Entretanto, por ter origem vegetal, o carbono foi incorporado recentemente e não representa um aumento dos níveis atuais na atmosfera (CULTIVO, 2008). No Brasil, o grão chegou com os primeiros imigrantes japoneses em 1908, mas foi introduzido oficialmente no Rio Grande do Sul em 1914, pelo professor Craig, da

Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Foi no Rio Grande do Sul que a soja começou a ser cultivada em larga escala. O município de Santa Rosa foi o pólo de disseminação da cultura, que inicialmente expandiu-se pela região das missões. Até meados dos anos 30, esta era a região produtora de soja (LEISMANN, 2004). Porém, a expansão nacional da soja no Brasil aconteceu nos anos 70, com o interesse crescente da indústria de óleos e demanda do mercado internacional (SEMENTES, 2008).

A soja, considerada a rainha das leguminosas, apesar de ser mais proteína que óleo, constitui um componente importante no esforço de produção de biodiesel, uma vez que já se dispõe de uma oferta muito grande do óleo, pois quase 90% da produção de óleo no Brasil provém dessa leguminosa, (PARENTE, 2003). O óleo de soja é o mais consumido mundialmente e seu concorrente direto é o óleo de palma.

No Brasil temos vários incentivos para a produção e comercialização deste óleo. O óleo de soja é processado em três produtos básicos; Óleo refinado comestível matéria-prima na produção de margarinas, gordura vegetal, óleo de cozinha, maionese, tempero de salada. Está entrando na produção de produtos não comestíveis também, como esparadrapo, papel carbono, alguns medicamentos, explosivos e emolientes do couro. Óleo refinado para fins não alimentares, destinado à produção de velas, desinfetantes, sabões, linóleos, vernizes, tintas, plásticos e lubrificantes. (ÓLEO DE SOJA, 2007).

Lecitina usada em confeitos, sorvetes, alimentos que vão ao forno, produtos químicos, cosméticos e têxteis.

O óleo de soja é rico em ácidos graxos poliinsaturados, constitui-se em cerca de 18 a 20% do grão de lipídeo, tendo predominância de 58% nos poliinsaturados, 23% nos monoinsaturados e apenas 15% nos saturados. Seus maiores constituintes são os ácidos oléicos e linoléicos (ÓLEO DE SOJA, 2007).

De acordo com a Figura 2.3 o percentual de óleo no grão de soja é baixo referente às demais oleaginosas, porém como o Brasil é o segundo maior produtor mundial deste grão e o maior produtor nacional de soja significa que este material poderá ser utilizado para o bicombustível.

Oleaginosas	% Oleo		Produtividade (kg/ha)	Produção de óleo (kg/ha)
	Variação	Média		
 Algodão	20-30	25	1.800	450
 Amendoim	45-50	48	1.800	864
 Dendê	-	20	15.000	3.000
 Gergelim	40-50	45	1.000	450
 Girassol	45-35	40	1.700	680
 Mamona	45-55	50	1.500	750
 Soja	18-20	19	2.200	418

Figura 2. 3 Percentagem de óleo na semente da soja e a produção por equitares.

Fonte: www.embrapa.gov.br

Um grande atributo nutricional do óleo de soja está na presença do Omega 6, substância composta pelos ácidos linolêicos e araquidônicos, no qual os graxos saturados favorecem no aumento do colesterol ruim (LDL), enquanto que os poliinsaturados e os monoinsaturados estão relacionados a diminuição destes níveis, além da redução na pressão arterial. O resultado na saúde humana é a desejável redução do colesterol. (ÓLEO DE SOJA, 2007).

2.3 Produção de biodiesel por transesterificação na rota etílica

Lima (2003) afirma que a produção de biodiesel, a partir da reação de transesterificação, pode utilizar diferentes tipos de álcool. O metanol e o etanol são os alcoóis mais utilizados, dando origem, respectivamente, às rotas metílica e etílica. O biodiesel utilizado em vários países da Europa e nos Estados Unidos são ésteres produzidos principalmente pela rota metílica. O metanol, também chamado de álcool metílico, é um álcool geralmente obtido de fontes fósseis, por meio de gás de síntese, a partir do metano. Entretanto, o metanol, em quantidades menores, pode ser obtido por destilação seca da

madeira. A tecnologia de produção de biodiesel pela rota metílica é totalmente dominada. Ressalte-se, no entanto, que o metanol tem uma toxicidade muito elevada. Ele traz malefícios à saúde, podendo causar, inclusive, cegueira e câncer. O Brasil não é auto-suficiente na produção de metanol e o importa não para uso como combustível. O etanol apresenta a vantagem de não ser tóxico, ser biodegradável e ser produzido a partir de fontes renováveis.

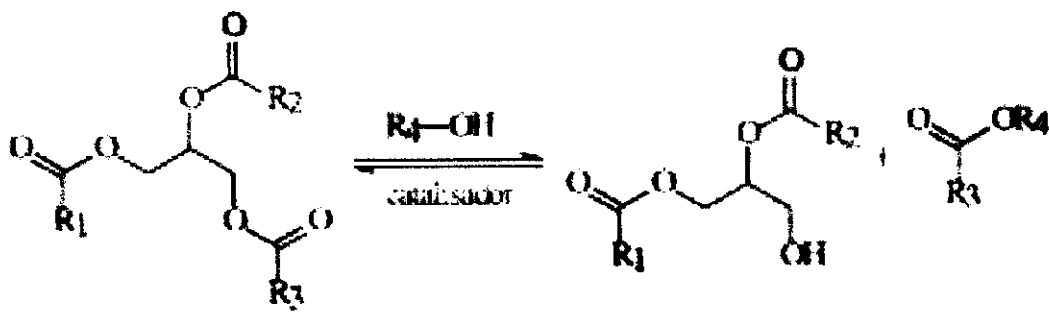
Destaque-se que o Brasil produz anualmente cerca de 12 bilhões de litros de etanol a partir da cana-de-açúcar e que tem uma capacidade ociosa de mais de 2 bilhões de litros por ano. Ressalte-se, ainda, que o Brasil tem uma grande área disponível para a produção de oleaginosas e cana-de-açúcar. O Brasil cultiva 56 milhões de hectares e tem mais 90 milhões de hectares disponíveis. Existem, ainda, 225 milhões de hectares de pastagens que poderão, devido ao avanço tecnológico, ser reduzidos em 15% nos próximos anos, sem diminuição da produção de bovinos. Apenas com a substituição de pastagens, o país terá mais 30 milhões de hectares de terras disponíveis que poderão ser usadas na produção de matérias-primas para a produção de etanol e biodiesel. Existem alguns projetos em andamento, como o da UFPR, que desde 1998 desenvolve um projeto inovador de produção do éster de óleo de soja com etanol. O trabalho em laboratório está desenvolvido, faltando apenas detectar as eventuais variações do processo, resolvê-las e transferir a tecnologia para escala industrial.

Lima (2003) relata que pesquisadores da USP de Ribeirão Preto anunciaram ter produzido o primeiro biodiesel totalmente renovável, a partir do etanol obtido da cana-de-açúcar. O novo método usa um catalisador e um co-catalisador à base de argila. Com os novos catalisadores, o biodiesel e a glicerina não saem mais misturados, e é possível aproveitar ambos de forma muito mais prática. No entanto, não são revelados mais detalhes para proteger os direitos intelectuais sobre o processo. A equipe anunciou ainda que fosse reduzido o tempo necessário para produzir o biodiesel de seis horas para 30 minutos, um avanço que pode ser crucial para que ele se torne viável economicamente. Contudo, o combustível ainda é 10% mais caro que seu similar produzido usando metanol. O laboratório da USP já está equipado para produzir o biodiesel em escala piloto.

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.

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:

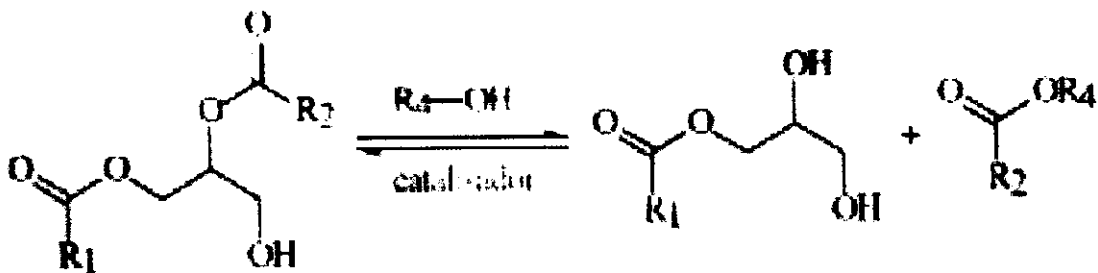


Triacilglicerídeo

Diacilglicerídeo

Éster de ácido graxo

2ª Etapa:



Diacilglicerídeo

Monoacilglicerídeo

Éster de ácido graxo

3ª Etapa:

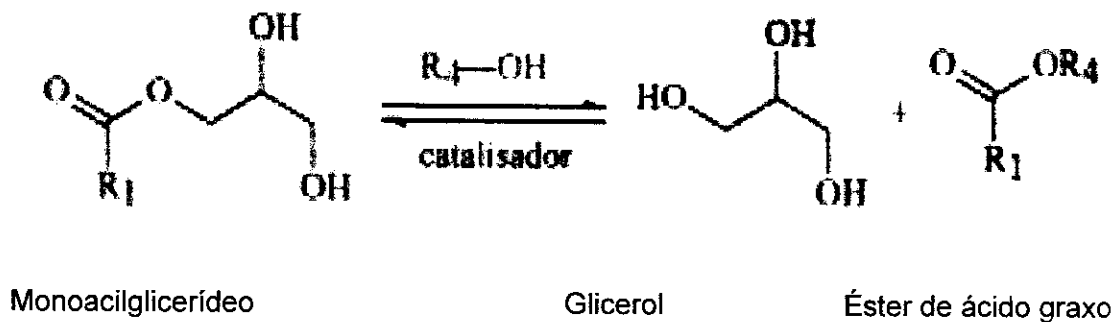


Figura 2.4 Etapas da reação de transesterificação

Fonte: CANDEIA, 2008

A reação de transesterificação é controlada pelas seguintes variáveis: o tipo do álcool e do catalisador, quantidade do álcool e do catalisador, intensidade da agitação da mistura, temperatura, tempo de duração da reação e pureza dos reagentes. A utilização do etanol torna-se ambientalmente correto, uma vez que o mesmo é produzido de uma fonte renovável, porém a sua utilização implica que seja isento de água e que a fonte de lipídeo apresente um baixo teor de água, pois caso contrário será dificultoso o processo de separação das fases formadas.

2.3.1 Processos Homogêneos

Diz respeito a processos no qual um catalisador está em solução com pelos menos um dos reagentes. Ocorre quando a mistura catalisador + reagente é homogênea. Nesse caso, o catalisador participa efetivamente da reação, mas não é consumido no processo ele é regenerado no final.

Atualmente, o método mais usado comercialmente para a produção de biodiesel é a transesterificação de óleos e gorduras vegetais ou animais, utilizando um álcool de cadeia curta, na presença de um catalisador alcalino, sendo os catalisadores mais utilizados o hidróxido de sódio (NaOH) e o hidróxido de potássio (KOH), seu amplo uso se deve, principalmente, à sua

eficiência na transesterificação alcalina e ao seu baixo custo, apesar de apresentar limitações devido à formação de sabão pela neutralização dos ácidos livres presentes no óleo.

2.3.2 Processos Heterogêneos

Ocorre quando a mistura formada por catalisador + reagente envolve mais de uma fase; normalmente, o catalisador é sólido e os reagentes e produtos estão na forma líquida ou gasosa. Nesse caso, o catalisador fornece uma superfície onde os reagentes irão reagir mais facilmente, e com menor energia de ativação. Catalisadores são substância que afetam a velocidade de uma reação pela presença de substâncias que permanecem quimicamente inalterada no processo. Um catalisador normalmente promove um caminho (mecanismo) molecular diferente para a reação. Catalisadores sintéticos comerciais são extremamente importantes. Aproximadamente um terço de todo material do produto nacional bruto dos Estados Unidos da América envolve um processo catalítico em alguma etapa entre a matéria- matéria-prima e os produtos acabados. Como um catalisador torna possível a obtenção de um produto final por um caminho diferente (por exemplo, uma barreira de energia mais barata), ele pode afetar tanto o rendimento quanto à seletividade. O catalisador pode diminuir a energia de ativação, aumentando assim a velocidade da reação.

Rezende (2006) salienta que 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. Estes catalisadores simplificam e economizam as etapas de tratamento do produto, podem ser facilmente separados do sistema por filtração e podem ser também reutilizados, Além disso, o sabão não é formado através da neutralização dos ácidos graxos livres. Em contra partida, o seu desempenho é ainda desfavorável quando comparada aos catalisadores homogêneos básicos.

Lima (2008), Assis e outros (2006) relatam que a catálise heterogênea se justifica devido à facilidade de separação do catalisador do meio reacional, permitindo sua reutilização e evitando a etapa de neutralização e lavagem do produto. Além de não formar sabão através da neutralização dos ácidos graxos livres.

A comparação do uso destes catalisadores heterogêneos no processo de produção do biodiesel, se comparado ao catalisador homogêneo, é que este catalisador apresenta maior consumo de energia. (ROCHA; ALMEIDA NETO 2007).

Martins (2008) ressalta algumas vantagens são a de não produzir corrosão nem emulsão e a fácil separação dos produtos da reação. Os catalisadores mais utilizados na reação de transesterificação são; complexos metálicos, hidróxidos, carbonatos, óxidos, metóxidos, imobilizados ou não em suportes inorgânicos com zeólitas, argilas, sílica, alumina ou suportes orgânicos com resina, celulose e quitosana, no entanto alguns destes catalisadores não são economicamente viáveis como as enzimas imobilizadas que têm alto custo.

Assis e outros (2006) utilizou-se dos catalisadores heterogêneos (CaO , ZnO e CaCO_3) para a produção de biodiesel, a partir de óleo de soja e etanol e obteve um melhor rendimento como os óxidos de Cálcio e Zinco.

Lima, (2008) estudou a atividade catalítica em sistema homogêneo (KOH) e heterogêneo utilizando catalisadores do tipo MCM-41 e impregnado com 1% de óxido de molibdênio (MCM-41 e 1%Mo/MCM-41) na transesterificação em sistema binário (milho/algodão), utilizando o álcool etílico como agente transesterificante, cuja razão molar óleo:álcool(1:9),e de 2% do catalisador numa temperatura de 70°C e tempo de reação aproximadamente cinco horas na catalise heterogênea, durante a catalise homogênea utilizou da mistura binária, composta de álcool etílico como agente transesterificante e 1% do catalisador (KOH) numa temperatura ambiente com tempo reacional de aproximadamente 60 minutos,obteve os melhores resultados na catalise homogênea.

Ramos (2009), utilizou-se do óxido de bismuto (Bi_2O_3) comercial sem qualquer tratamento, como catalisador heterogêneo para metanólise do óleo de palma refinado e esterificação metílica do ácido láurico. As reações com óleo

de palma, foram realizadas por refluxo em reator pressurizado, no qual o Bi_2O_3 não se mostrou ativo nas condições testadas. Nos experimentos em reator pressurizado utilizando ácido láurico, foram estudados os efeitos da razão molar metanol: óleo, 96:1 com 10% de catalisador em relação à massa do óleo e temperatura de reação de 140°C , sobre o rendimento das reações, sendo obtidos nas melhores condições teores de ésteres superiores a 93 %, o Bi_2O_3 não apresentou qualquer atividade catalítica mensurável.

Almerindo e outros (2008), utilizou –se do MgO e Al_2O_3 através do método de complexação metal-quitosana para a aplicação na transesterificação etílica do óleo de soja e percebeu que o método de preparo utilizado proporcionou a obtenção de materiais com propriedades importantes para aplicações em processos catalíticos. O MgO apresentou basicidade suficiente para catalisar a reação com rendimento de 75% enquanto que o emprego da Al_2O_3 proporcionou um rendimento de apenas 5%.

Segundo Silva (2006), o uso de catalisadores heterogêneos, como argilas e outros sólidos inorgânicos, leva à diminuição deste tempo de reação. Assim, a transferência de calor por microondas e o emprego de argilas são fatores que podem resultar em condições bastante adequadas para redução dos tempos reacionais.

Utilização de materiais argiloso em processo industriais torna-se aplicável a cada dia, desenvolvendo a sustentabilidade ambiental, pois trata-se de uso correto dos recursos naturais e conscientização das questões ambientais, minimizando as agressões provocadas ao solo quando este é descartado.

2.4. Argilas

Argilas têm sido úteis à humanidade desde os primórdios da civilização. Há dez mil anos atrás, o homem já produzia utensílios e adornos a partir de barro. As argilas fazem parte de quase todos os tipos de solo e também podem se encontradas no estado puro em depósitos de minérios. Existem evidências implicando as argilas com catalisadores em vários processos, como a formação

do petróleo, transformação química em solos e reações catalíticas com aminoácidos ligadas à origem da vida (LUNA, 1999).

Argilas são rochas que passa por processo de decomposição durante milhões de anos. As argilas classificam-se em:

- Argila primaria
- Argila secundaria ou sedimentares

As argilas podem ser encontradas nos mais diversos produtos ou mesmo utilizadas durante o seu processo de produção. São vários os fatores que fazem das argilas um dos produtos naturais mais utilizados na atualidade: seu baixo custo, os diferentes tipos e a forma que são encontradas na natureza (naturalmente moídas), sua abundância, entre outros.

As argilas podem receber várias definições, das mais simples às mais complicadas; as argilas são barros, são rochas e são materiais naturais, terrosos, de granulação fina, que geralmente adquirem plasticidade quando umedecidas com água. São formadas essencialmente por silicatos hidratados de alumínio, ferro e magnésio. Dentre os diversos tipos de argila, encontram-se as bentonitas, de grande valor econômico e grande interesse industrial, por causa das suas propriedades físico-químicas. Os argilominerais do grupo das esmectitas são constituídos por duas folhas de silicatos tetraédricas, com uma folha octaédrica no centro, unida pelo elemento oxigênio comum às folhas. (ABAS, 2008)

Santos (1975) ressalta que as argilas bentoníticas são conhecidas há centenas de anos e recebeu esta denominação graças à localização do primeiro depósito comercial em Fort Benton, estado de Wyoming nos Estados Unidos

Argila bentonita é formada pela desvitrificação e alteração química de cinzas vulcânicas. Por muito tempo, estudiosos utilizaram a origem dessas argilas como parte da sua definição, mas, como em alguns países seus depósitos não foram originados pela ação vulcânica, outra definição passou a ser utilizada; bentonita é qualquer argila composta predominantemente pelo argilomineral montmorilonita, do grupo da esmectita, e cujas propriedades físicas são estabelecidas por este argilomineral. As argilas bentoníticas são constituídas por lamelas formadas por uma folha octaédrica de Al_2O_3 entre

duas folhas tetraédricas de SiO_2 , nas posições octaédricas os cátions podem ser Al^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} , e na camada tetraédrica pode ocorrer substituições isomórficas de Si^{4+} por Al^{3+} . (MARTINS, 2007), conforme ilustra a Figura. 2.5. No espaço entre as camadas encontram-se moléculas de água adsorvidas e os denominados cátions trocáveis, que podem ser Ca^{2+} , Mg^{2+} e/ou Na^+ . Se o cátion predominante é o Ca^{2+} , a argila é denominada de bentonita cálcica e se o cátion é o Na^+ , recebe a denominação de bentonita sódica. Não são comuns as argilas magnesianas, mas há ainda um terceiro tipo denominado de bentonitas policatiônicas, nas quais estão presentes os três cátions supracitados. Argilas desse tipo são as encontradas no Brasil (SANTOS 1978).

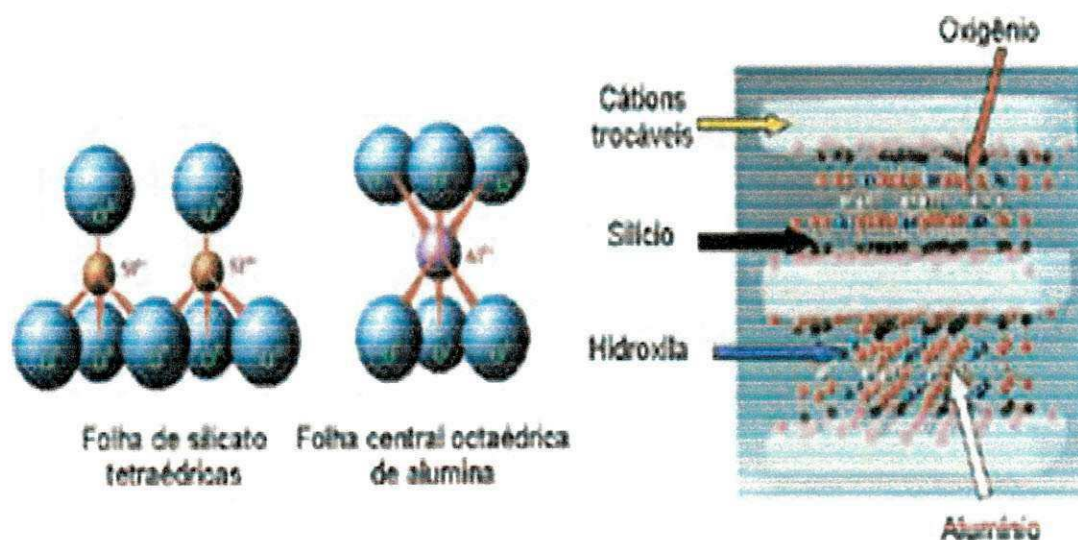


Figura 2. 5 Formação dos compostos argilosos.

Fonte: www.abas.org

As argilas que possuem o Na^+ como cátion predominante, apresentam a propriedade de inchar (Figura. 2. 6) na presença de água, aumentando várias vezes o seu volume inicial. Isto porque o Na^+ permite que várias moléculas de água sejam adsorvidas a ele, aumentando a distância entre as camadas e, conseqüentemente, separando as partículas de argila umas das outras. No caso das argilas cálcicas ou policatiônicas, a quantidade de água adsorvida é limitada e as partículas continuam unidas umas às outras por interações elétricas e de massa.

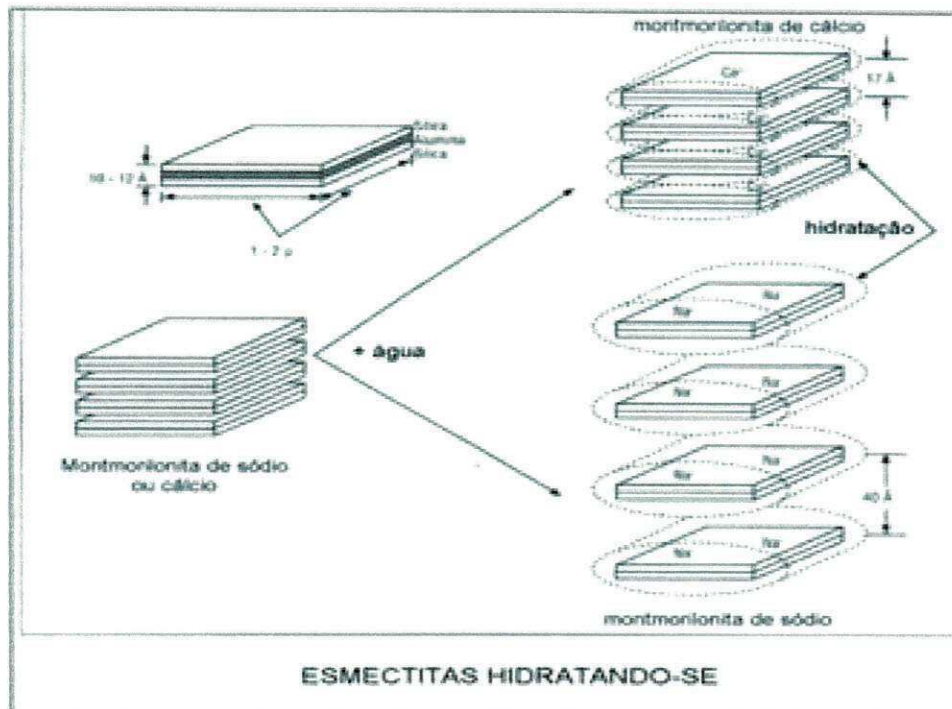


Figura 2. 6 Hidratação das esmectitas

Fonte www.abas.org

Esta diferença é facilmente observada quando as argilas, sódica, cálcica e policatiônica, estão em meio aquoso. Após agitação e repouso, as sódicas apresentam-se em um sistema homogêneo, com todas as partículas dispersas no meio líquido (defloculado), enquanto que as cálcicas apresentam-se floculadas, com uma camada de água límpida sobre a camada de argila depositada no fundo do recipiente (Figura. 2.7).



Figura 2. 7 Argilas em meio aquoso e seco

Fonte: www.abas.org

Tanto as bentonitas sódicas quanto as cálcicas e policatiônicas possuem ampla aplicação industrial. São utilizadas na confecção de materiais de alto valor agregado, como cosméticos e fármacos, em tintas, vernizes, fertilizantes de solos, descoramento de óleos e graxas, como agente catalítico de craqueamento, entre outros. Contudo, as bentoníticas sódicas destacam-se pela sua importância na indústria de exploração do petróleo e de poços tubulares para produção de água como constituinte dos fluidos de perfuração, também chamados de lamas (SANTOS, 1978)

Guerra e outros (2010) ressaltam que a estrutura cristalina original das argilas pode ser alterada de forma controlada, através de tratamentos com ácido e/ou com lavagens sucessivas, obtendo-se assim materiais mais apropriados para uso como catalisadores: Grande parte das argilas utilizadas no preparo de catalisadores é ativada por tratamento ácido. Os tratamentos de ativação por meio de ácidos inorgânicos substituem cátions alcalinos e/ou alcalino-terrosos (presentes na estrutura cristalina ou como cátions intercalados trocáveis) por cátions H_3O^+ . Em contrapartida, há relatos na literatura de que a acidez superficial das argilas pode ser reduzida substancialmente pela introdução de sililpropilietilenodiamina. As argilas modificadas por meio dessa metodologia são fracamente básicas e podem ser empregadas para reações

catalisadas por base. O espaçamento basal das argilas pode ser alterado a partir do processo de pilarização. A pilarização consiste na intercalação de complexos catiônicos, seguida de calcinação. O objetivo da pilarização é conferir microporosidade ao sistema, criando materiais contendo poros de dimensões complementares aos das zeólitas, ou seja, maiores que 7 e menores que 20 Å. As argilas já vêm sendo empregadas com sucesso em muitas reações orgânicas, como por exemplo: reações de desidratação, condensação, hidrogenação, aminação, alquilação, eterificação, esterificação.

2.4.1 Utilização de Argilas como Catalisadores

O emprego de um processo catalítico heterogêneo poderia facilitar a separação do biocombustível do meio reacional e, em princípio, permitir a reutilização do catalisador. Há um interesse em desenvolver novos catalisadores para reações orgânicas baseados em sólidos inorgânicos e neste termo o uso de argilas merece destaque. Pois além de aperfeiçoar o processo, o uso das argilas vai de encontro ao aspecto ambiental já que estes materiais não são agressivos ao meio ambiente, ao contrário dos catalisadores líquidos. Os catalisadores a base de argilas podem ser considerados bastante promissores devido a sua alta versatilidade, propriedades facilmente manipuláveis, como a seletividade, o baixo custo da matéria-prima, facilidade de recuperação e reutilização das argilas, etc. As argilas são encontradas abundantemente na natureza e a sua grande área superficial em conjunto com propriedades específicas tem sido explorada para sua aplicação como catalisadores.

O novo método é usa um catalisador e um co-catalisador à base de argila como catalisadores para produção de biodiesel. Com os novos catalisadores, o biodiesel e a glicerina não saem mais misturados, sendo possível aproveitar ambos de forma muito mais prática (LIMA, 2003).

Ferreira e outros (2005) relatam que a ação catalítica de argilas, bem como a de reagentes suportados nestes materiais tem apresentado bons resultados em um amplo espectro de reações químicas, além de somar-se ao crescente número de metodologias que visam uma química verde. Na bromação aromática, tais melhorias podem ser observadas quando esta ocorre em presença de montmorilonita k-10 ou Clayzic ($ZnCl_2$ suportado em montmorilonita k- 10).

Rezende e outros (2005) salientam que a partir de avaliações preliminares, pode-se verificar que a argila representa um catalisador em potencial na obtenção de biodiesel uma vez que apresentou melhor eficiência quando comparado ao catalisador ácido homogêneo. Diante desta perspectiva, foi investigada a influência de alguns parâmetros reacionais sob a conversão em biodiesel empregando a argila comercial K-10.

É preciso assinalar que não é só o argilomineral esmectítico montmorilonita propriamente dita que pode ser ativado por tratamento com ácidos inorgânicos. (SANTOS; COELHO; SANTOS, 2007).

Tito e outros (2008), relata que utilizou-se de argila bentonitas para estudar o processo de adsorção do cobre e avaliar a influência que o eletrólito da solução de tratamento e o pH exercem no referido processo.

2.4.2 Argilas acidificadas para produção de biodiesel

Silva (2008) afirma que a ativação das argilas como catalisadores para reações ácidas, vêm despertando o interesse, em estudar o comportamento físico-químico deste mineral, pois suas camadas estão ligadas entre si de forma que moléculas de água podem adentrar entre elas, podendo separá-las deixando-as livres.

Tavares (2006) relata que a argila K-10, foi utilizada como suporte sólido, por possuir acidez de Bronsted elevada, podendo substituir ácidos minerais em reações orgânicas, outro aspecto relevante ao emprego da montmorilonita, como suporte sólido, é o fato desses argilomineral possuir

propriedades de absorver água e/ou moléculas orgânicas em seu espaço interlamelar, favorecendo o deslocamento do equilíbrio químico para a formação dos produtos desejados.

Souza Filho (1998) estudou-se a interação entre montmorilonita monoiônica-Na, Mg, Zn, Cu, Al e piridina, em meio pouco solvatante (heptano), através de titulação calorimétrica, isoterma de adsorção e espectroscopia de infravermelho. A interação entre argilas e substâncias orgânicas é fundamental para a compreensão de muitos processos agrícolas e industriais

Rezende e outros. (2005), salientam que ativação prévia da argila para uso como catalisador ocorreu por microondas proporcionando um menor tempo reacional na conversão dos ésteres, a argila K-10 apresentou potencial promissor na esterificação do ácido graxo, despertando estudos mais detalhado para esta reação.

Segundo Oliveira (2008), especialmente as montmorilonitas são utilizadas como catalisadores por sua alta capacidade de troca catiônica, por serem expansíveis e por apresentarem sítios ácidos de Bronsted e Lewis.

A eficiência dos argilominerais nos processos catalíticos e de adsorção é aumentada através de modificações estruturais obtidas por ativação ácida, intercalação e pilarização. Ativação ácida é geralmente realizada através do tratamento com ácido clorídrico ou ácido sulfúrico e tem como objetivos eliminar impurezas cimentantes adsorvidas naturalmente nos cristais, substituir cátions trocáveis por H^+ . Este tratamento garante maior dispersão das partículas com consequente aumento da área superficial específica, aumento da porosidade aberta e diâmetro dos poros. O aumento da capacidade de adsorção das esmectitas com o tratamento ácido é principalmente devido ao aumento da acidez de Brönsted. Os grãos da argila tornam-se doadores de prótons $2 H^+$.

O tratamento ácido possibilita a obtenção de altas áreas superficiais, maior porosidade e alta acidez superficial. As melhores condições de acidez e de atividade catalítica são comumente obtidas quando as argilas são submetidas a tratamentos ácidos brandos. A atividade de uma montmorilonita tratada com ácido para a benzilação de compostos aromáticos, por exemplo, aumenta até um ponto máximo e depois diminui, com o aumento da

concentração do ácido usado para o tratamento do catalisador de argila. (NETO; NETO, 2009)

Silva (2008) estudou-se a atividade catalítica de argilas na produção do biodiesel em sistema heterogêneo no qual foram testadas 27 argilas de composição química diferente. Fez o uso de três métodos no qual denominou de sistemas (S1, S2 e S3), utilizou da via etílica e metílica como agente transesterificante e 5% catalisador nos respectivos sistemas, numa temperatura de 80°C; 100°C; 200°C respectivamente, foi selecionado através dos parâmetros de pH e teor de umidade um total de 15 argilas das 27 testadas, nas quais apresentaram um teor de umidade de (0,3 a 10,19%) e um pH próximo de 7 para utilizá-las como catalisadores, dentre as quais foi destacado duas que apresentaram um fator de conversão maior se comparado as demais, despertando o interesse em aperfeiçoar os processo reacionais.

2.4.3 Reservas Nacionais de Bentonitas

A argila bentonita é um mineral utilizado em áreas tão distintas quanto à siderurgia e a higiene de animais domésticos, com mercado que movimentava US\$ 300 milhões ao ano no Brasil e que está prestes a passar por uma reviravolta. Hoje, mais de 70% da produção nacional concentra-se na Paraíba, estando seus jazimentos localizados principalmente no Município de Boa Vista distante 60 km da cidade de Campina Grande e 180 km da capital João Pessoa. As reservas de Boa Vista, totalizam cerca de 16 milhões de toneladas de argila e a quantidade de bentonita bruta e beneficiada (bentonita sódica) produzida na Paraíba representa 96 % da produção nacional. Os 4 % restantes são produzidos no estado de São Paulo.

Esse bem mineral é fonte de renda para o Estado da Paraíba, onde hoje estão instaladas nove empresas, entre mineradoras e beneficiadoras, sendo as argilas utilizadas para os mais diversos fins industriais, como areia de fundição, pelotização de minério de ferro, rejeito de dejetos animais, na indústria química

e farmacêutica, clarificantes, captação de água e como agente viscosificante e tixotrópico para fluidos de perfuração de poços de águas e de petróleo.

Atualmente, encontram-se em maior quantidade as argilas Verde-lodo, Bofe e Chocolate, sendo que esta última está começando a se tornar escassa. Estas argilas possuem composição mineralógica semelhante, sendo compostas por argilominerais do grupo de esmectita e impurezas de quartzo. A argila Verde-lodo, por sua vez, apresenta ainda caulinita e ilita, o que possivelmente poderá influenciar nas suas propriedades reológicas. Mas, a grande diferença entre elas é o comportamento reológico apresentado quando são tratadas com carbonato de sódio (Na_2CO_3). Todas as argilas da Paraíba necessitam serem ativadas por Na_2CO_3 (barrilha leve) para que se tornem sódicas já que são naturalmente policatiônicas. A troca catiônica do Ca^{++} pelo Na^+ requer várias concentrações de barrilha em cada tipo de argila e o fato de serem diversificadas mineralogicamente faz com que tenham propriedades específicas que condicionam sua aplicação.

CAPITULO 3 - MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão abordados os materiais e a metodologia utilizada na produção do biocombustível, utilizando o óleo vegetal de soja e um catalisador argiloso comercial denominado K-10 avaliando a eficiência deste no processo de produção do biodiesel.

3.1. Materiais e Reagentes

Utilizou como catalisador a argila montmorilonita comercial K-10 acidificada fornecida pela empresa BENTONISA BENTONITA DO NORDESTE S.A. O óleo de soja refinado e o álcool etílico PA foram adquiridos no comercial local, a argila k-10 utilizada como catalisador foi fornecida pela empresa BENTONISA para serem utilizados na reação de transesterificação.

Quadro 3. 1 Reagentes utilizados e fornecidos

Reagentes	Fornecedor
Óleo de soja	Mercado comercial
Álcool Etílico	Merck
Argilas	BENTONISA S.A

3.2 Metodologia

Utilizou-se de dois sistemas distintos para obtenção de biodiesel. Um sistema com refluxo denominado S1 e um sistema pressurizado denominado S2.

Nos dois sistemas foram utilizados óleo de soja comercial, álcool etílico e a argila K-10 como o catalisador. Os reagentes utilizados, bem como, os fornecedores estão referidos no Quadro 3.1.

3.2.1. Sistema Reacional 1

Sistema de refluxo, denominado sistema (S1), baseado em um dos sistemas utilizados por Silva (2007) composto de: vidrarias (Balão com três saídas), manta aquecedora Quimis, agitador, condensador, suportes metálicos e termômetro, cujo intuito era obter ou sintetizar o biodiesel, estes testes preliminares foram realizados num sistema que o denominamos de sistema 1 (S1). A Figura 3.1 ilustra o esquema utilizado cujo experimento foi desenvolvido no laboratório de catálise da UFCG (Universidade Federal de Campina Grande). Este sistema foi montado no laboratório da UFCG, visando a produção de bicomcombustível utilizando a argila montmorilonita K-10 como catalisador, foram realizados 04 ensaios com este modelo os quais estão discutidos no capítulo 4.

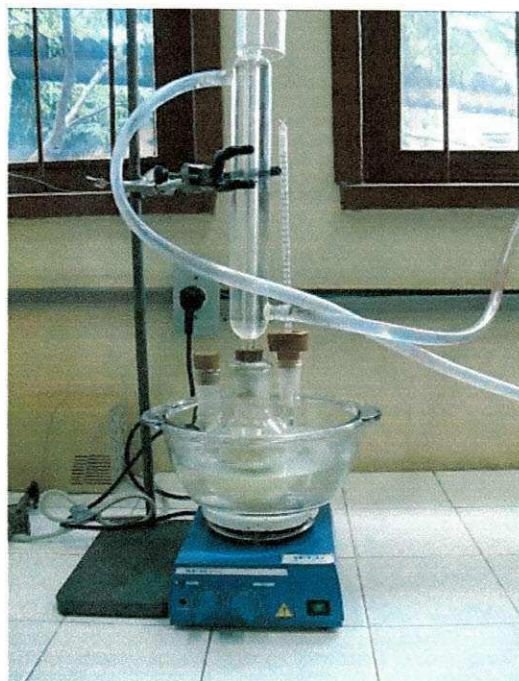


Figura 3. 1 Sistema de produção do Biodiesel (S1).

Fonte: Dados da pesquisa.

Para síntese do biodiesel (S1) foram adotadas as seguintes condições reacionais: razão molar de 1:9 (óleo: álcool etílico), 5% do catalisador (Argila ácida) em relação à massa do óleo, tempo de reação de 5 horas, sob agitação de 400rpm, para obtenção da síntese do biodiesel a partir da transesterificação do óleo de soja, fazendo uso da rota heterogênea. Em um balão adicionou-se o óleo e deixou sob agitação até atingir temperatura desejada, em seguida adicionou o catalisador dissolvido no álcool etílico, mantendo agitação constante, durante aproximadamente cinco horas, e as temperaturas utilizadas no banho foram de 75°C, 100°C, 130°C e 150°C, e o biodiesel obtido foi denominado Bio-75°, Bio-100°, Bio-130° e Bio-150°, respectivamente no sistema S1, no entanto a temperatura reacional estava em torno dos 78°C.

Ao término da reação o biodiesel produzido foi transferido para um funil de decantação, com o intuito de separar as fases, depois de separado as fases, realizou-se a lavagem para retirada da impureza e catalisador remanescente. Posteriormente seguiu-se para secagem numa estufa com circulação forçada de ar a 85°C, durante 6 horas, devido ser o tempo em que

no produto não observava-se mas nenhuma bolha de água, realizando a análise de teor e umidade e percebeu-se que amostra encontrava-se fora da norma então. Após este processo, colocamos um percentual de 10% de sulfato de sódio com relação ao peso das amostras com finalidade do sulfato absorver toda a água remanescente e deixou-se descansar por 8 horas, posteriormente filtrou-se e secou-se mais uma vez na estufa, Obtendo-se o biodiesel puro, o qual foi submetido às caracterizações seguintes.

3.2.2 Sistema Reacional 2

O sistema 2 (S2), foi montado no laboratório de Tecnologias e Processos Limpos da Universidade Federal de Pernambuco, onde utilizou-se de um reator Parr modelo 3800, este reator contém um controlador de temperatura, pressão e ajuste de rotação, um forno que envolve o reator, um sistema de refrigeração, um termopar responsável pela indicação da temperatura interna, um manômetro para visualizar da pressão. Durante a reação, visando obtenção do biodiesel foi utilizado o óleo de soja e como catalisador utilizou-se de um material argiloso sob condições de pressão e temperatura controladas, neste sistema realizou-se 11 experimentos.

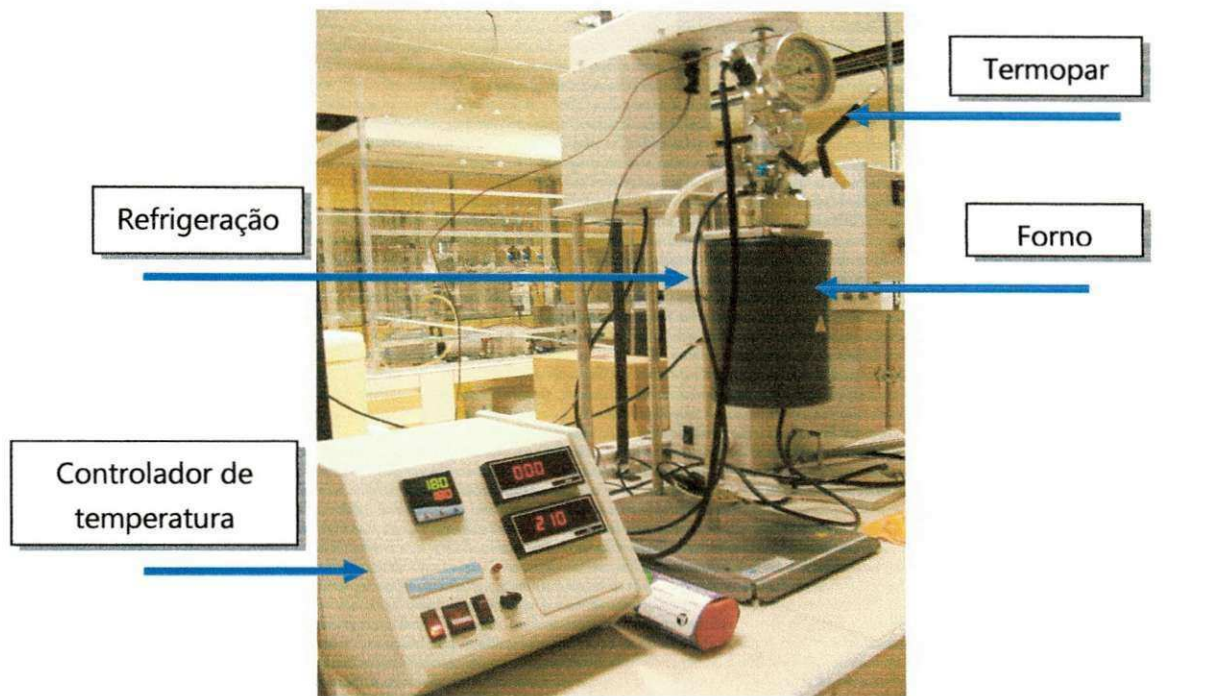


Figura 3.2 Sistema de produção do biodiesel (S2)

Fonte: Foto do equipamento



Figura 3.3 Componentes do reator.

Fonte: Foto do equipamento.

No sistema S2 as condições reacionais foram: razão molar 1:9, percentual do catalisador (argila ácida) 1, 3, e 5% em relação à massa do óleo, tempo de reação de 2 horas, sob agitação de 400rpm e pressão de 210 psi, métodos similares foram utilizados por Silva (2008).

No reator colocou-se uma mistura composta por: óleo de soja, álcool etílico e argila k-10, fechou-se o reator com os parafusos de vedação, em seguida colocou-se um anel de proteção e o travou, erguem-se o reator e o deixa no suporte longo em seguida veste-o com o forno, e ajusta-se o modulo controlador, aciona o sistema de refrigeração do motor de agitação, para as síntese utilizou-se de temperaturas de 84°C, 100°C, 140°C, 180°C e 196°C, um percentual de catalisador de, 0,17,1, 3, 5, e 5,8%, baseado no planejamento experimento ,utilizou de um tempo reacional igual a 120 minutos, mantendo a agitação constante em 400rpm , pressão de 200 psi, foi retirado alíquotas para análises cromatográficas e após o tempo reacional o produto obtido foi transferido para um balão de decantação. Em seguida lavou-se e submeteu para a secagem numa estufa a 100°C, estes experimentos foram realizados com o sistema S2, após secou o produto foi caracterizado.

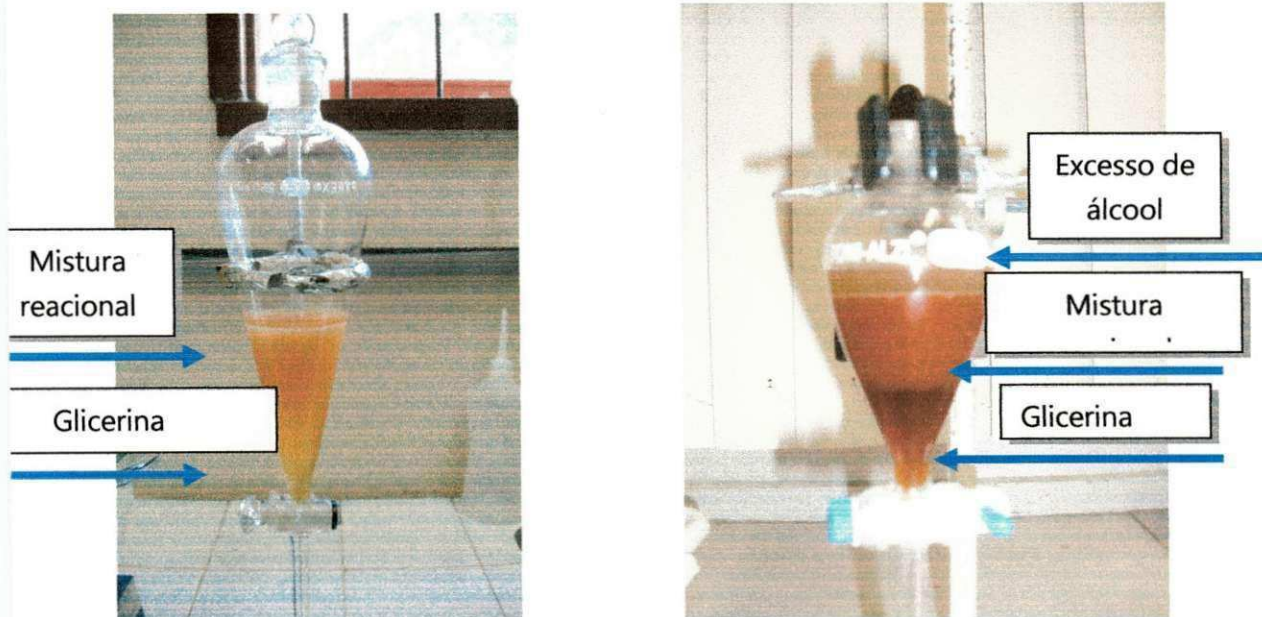


Figura 3.4 Decantação do biodiesel após a lavagem (S1) e decantação do biodiesel após síntese S2.

Fonte: Dados da pesquisa.

3.3 Caracterizações físico-químicas do óleo e do biodiesel

As análises do óleo de soja e do biodiesel na proporção (Bio-75, Bio-100, Bio-130, Bio-150) cuja razão molar foi 1:9 foram realizadas de acordo com as normas da *American Oil Chemists Society* (AOCS, 1985), e *Associação Brasileira de Normas Técnicas* (ABNT). 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 pela Resolução nº 07/2008 da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP).

3.3.1 Índice de Acidez para o óleo

Análise do índice de acidez o óleo de soja foi realizada no laboratório de catálise da UFCG. A determinação do índice de acidez foi realizada de acordo com a norma descrita pela ABNT (2004). Nesta metodologia foram utilizadas soluções de éter-álcool 2:1, iodeto de potássio, tendo como agente titulante a solução de hidróxido de sódio 0,01N. Os resultados foram expressos em ml/g.

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

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

Em que:

- V = volume (ml) gasto da solução de hidróxido de sódio a 0,01 N;

- f = fator da solução de hidróxido de sódio a 0,01N;
- M = Massa da amostra (g);
- 5,61 = mg/KOH

3.3.2 Índice de Peróxido para o óleo

A análise do índice de peróxido foi realizado no laboratório de catálise da UFCG. A determinação do índice de peróxido foi realizada de acordo com a norma descrita por AOCS (1985). Nesta metodologia, foram utilizadas soluções de ácido acético-clorofórmio (3:1), iodeto de potássio, tendo como agente titulante a solução de tiosulfato de sódio 0,01N. Os resultados foram expressos em meq.

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

$$\text{Índice de Peróxido} = \frac{(A - B) \times N \times f \times 1000}{M} \quad (\text{Eq. 3.2})$$

Em que:

- A = nº de ml gasto da solução de tiosulfato de sódio a 0,01 N, nas amostras;
- B = nº de ml gasto da solução de hidróxido de sódio a 0,01 N na amostra Branco;
- N = normalidade da solução de tiosulfato de sódio;
- f = fator da solução de hidróxido de sódio 0,01N;
- M = Massa da amostra (g);

3.3.3 Teor de umidade para o Óleo e Biodiesel

Análise do umidade de água foi realizado no laboratório da UFPB (LACOM). O teor de água das amostras foi verificado pelo titulador *Karl Fisher Moisture titrator MKC- 501* da KEM 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, é descrita pela ABNT (2006).

3.3.4 Densidade para o Óleo e Biodiesel

A determinação da densidade (20°C) foi realizada no laboratório da UFPB (LACOM), de acordo com a norma descrita pela ABNT (2006) e pela ASTM D 4052. Nesta metodologia, utilizou-se um densímetro digital modelo DA-110M, fabricado pela METTLER TOLEDO. Os resultados foram expressos g/cm³.

3.3.5 Viscosidade para o Óleo e Biodiesel

As análises de viscosidade foram realizadas no laboratório de catalise da UFCG. A viscosidade cinemática foi realizada em um viscosímetro capilar CANNON FENSKE 520 20/200. Para realizar esta análise foi ajustado um banho com temperatura controlada, usando-se água como fluido refrigerante, esta norma é descrita pela ABNT (2007).

3.3.6 Estudo Térmico para o Óleo e Biodiesel

Análise Térmica é um termo que abrange um grupo de técnicas nas quais, uma propriedade física ou química de uma substância, ou de seus produtos de reação é monitorada em função do tempo ou temperatura, enquanto a temperatura da amostra, sob uma atmosfera específica, é submetida a uma programação controlada (MOTHÉ e AZEVEDO, 2002).

3.3.6.1 Estudo térmico diferencial (DTA)

As curvas DTA foram obtidas no laboratório da UFPB (Lacom), em um analisador térmico, da marca SHIMADZU, modelo DTG- 60H, através do método dinâmico de análise, com razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$, em atmosfera de ar sintético, com fluxo de $50 \text{ ml}.\text{min}^{-1}$, no intervalo de temperatura ambiente a 700°C , utilizando-se cadinho de alumina e massa das amostras de 10 mg.

3.3.6.2 Termogravimetria (TG)

As análises termogravimétricas foram obtidas no laboratório da UFPB (Lacom), em um analisador térmico, da marca SHIMADZU, modelo DTG- 60H, através do método dinâmico de análise, com razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$, em atmosfera de ar sintético, com fluxo de $50 \text{ ml}.\text{min}^{-1}$ no intervalo de temperatura ambiente a 700°C , utilizando -se cadinho de alumina, e massa das amostras de 10 mg.

3.3.6.3 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As análises de calorimétricas foram realizadas no laboratório da UFPB (LACOM), em um calorímetro exploratório diferencial, marca TA Instruments, modelo DSC 2920, sob atmosfera de ar sintético, com fluxo de $50 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$, na razão de aquecimento de $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ e intervalo de temperatura ambiente até 500°C , sendo utilizado cadinho de alumínio, com massa da amostra de 5 mg.

3.3.7 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho (IV) do Óleo e Biodiesel

As análises espectroscópicas de absorção na região do infravermelho (IV) foram realizadas no laboratório de combustível da UFPB (LACOM). As análises espectroscópicas na região do infravermelho indicam a presença dos grupos funcionais característicos das amostras. Para realizar esta análise, uma pequena quantidade da amostra e espalhada sobre a pastilha de KBr e depois submetida a incidência de um feixe de onda. As análises foram realizadas em um espectrômetro de marca BOMEM, utilizando-se pastilhas disco de KBr (32 x 3 mm), modelo MB-102 na região de 4.000 a 400 cm^{-1} .

3.3.8 Ponto de Fluidez do Óleo e Biodiesel

As análises do ponto de fluidez foram realizadas no instrumento MPC-102L (mini pour/cloud point control unit) da marca Tanaka no laboratório de combustível da UFPB (LACOM). Esta análise expressa a menor temperatura na qual o óleo combustível ainda flui quando este for sujeito a resfriamento.

Uma quantidade de 5 ml da amostra é colocada em um tubo de vidro, que foi colocado em um banho de refrigeração sob condições determinadas em teste. O ponto de fluidez estabelece as condições de manuseio e estocagem do produto.

3.3.9 Ponto de Névoa do Óleo e Biodiesel

As análises do ponto de névoa foram realizadas no instrumento MPC-102L (mini pour / cloud point control unit) da marca Tanaka, no laboratório de combustível da UFPB (LACOM). Esta análise define a menor temperatura em que se observa a formação de uma turvação numa amostra do produto, indicando o início da cristalização de parafinas e outras substâncias de comportamento semelhante que estão presentes e tendem a separar-se do diesel, quando este é submetido a baixas temperaturas de resfriamento contínuo. Valores do Ponto de Névoa superiores à temperatura ambiente conduzem a maiores dificuldades de partida do motor e a perdas de potência do equipamento devido à obstrução, por parafinas, nas tubulações e filtros do sistema de combustível. Uma quantidade de 5 ml da amostra é colocada em um tubo de vidro, que é colocado em um banho de refrigeração sob condições determinadas em teste.

3.3.10 Cromatografia Gasosa (CG)

Cromatografia é uma técnica de separação de misturas e identificação de seus componentes. Esta separação depende da diferença entre o comportamento dos anélitos entre a fase móvel e a fase estacionária (CRONOGRAMA, 2009). A interação dos componentes da mistura com estas duas fases é influenciada por diferentes forças intermoleculares, incluindo iônica, bipolar, apolar, e específicos efeitos de afinidade e solubilidade. (CROMATOLOGRAFIA, 2009).

As substâncias separadas saem da coluna no gás de arraste e passam por um detector de ionização (FID) responsável por gerar um sinal elétrico e proporcional a quantidade de material. Os registros desses sinais em função do tempo são denominados cromatograma, sendo apresentada em formas de picos com área proporcional a massa, permite-nos uma análise quantitativa. (CROMATOGRAFIA, 2009)

A cromatografia foi realizada CG-3800 Shimadzu, Gas Chromatograph (éster e álcool), usando a coluna capilar numa temperatura de 180°C, usando o N₂ como gás de arraste, o Hidrogênio e ar sintético como os responsáveis pela chama no detector de ionização de chama (FID) e teste em branco com um padrão interno - heptadecanoato de metila para ésteres, no qual as amostras apresentaram valores baixos de ésteres.

As análises de cromatografia gasosa foram realizadas no laboratório de Tecnologias Limpas da Universidade Federal de Pernambuco-UFPE e no Laboratório de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande- UFCG. Através das áreas dos picos correspondentes aos ácidos graxos que foi possível determinar a conversão dos ésteres expresso na equação 3.3

$$\text{Conversão em ésteres} = \frac{\sum A - AP}{AP} \times \frac{CP \times VP}{M} \times 100\% \quad (\text{Eq. 3.3})$$

Em que:

A = área dos picos dos ésteres;

AP= área do padrão interno;

CP= concentração do padrão interno;

VP= volume do padrão interno;

M= massa da amostra.

3.4 Caracterizações do catalisador argiloso

As análises de caracterização do catalisador argiloso, para produção do biodiesel, foram obtidas mediante as seguintes técnicas:

3.4.1 Difração de Raios X (DRX)

O método de varredura, que consiste na incidência dos raios X sobre uma amostra em forma de pó compactado sobre um suporte. A amostra foi analisada mediante o método do pó, ou seja, feito uma pastilha com massa de 0,5g prensada com força de 4 toneladas, empregando-se um difratômetro de raios-X Shimadzu XRD-6000 com radiação $\text{CuK}\alpha$, tensão de 40 KV, corrente de 30 mA, tamanho de passo de $0,02\theta$ e tempo por passo de 1 s, com velocidade de varredura de $2^\circ (2\theta)/\text{min}$, com ângulo de 2θ percorrido de 2° a 45° . A referida análise foi realizada no Laboratório de Caracterizações de Materiais (LCMa) da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG).

3.4.2 Fluorescência de Raios X

A análise química a partir do Espectrofotômetro de Raios X por Energia Dispersiva (EDX) permite identificar e quantificar a composição química global de um sólido. A amostra a ser analisada deve ser homogênea. Segundo Santos, 1992, a análise de Fluorescência de Raios X consiste em três fases: excitação dos elementos que constituem a mostra, dispersão dos Raios X característicos emitidos pela amostra e detecção desses Raios X. A análise foi realizada com o equipamento da marca Shimadzu 720, no laboratório de

caracterizações da Unidade Acadêmica de Materiais (LCMa) da Universidade Federal de Campina Grande(UFCG).

3.4.3 Análise Textural (BET)

A caracterização de textura é fundamental para se compreender o comportamento cinético do catalisador e exige a determinação dos seguintes parâmetros: área específica, volume específico de poros, porosidade e distribuição de poros, as caracterizações foram feitas no equipamento ASAP modelo 2010 V5. 02, no laboratório de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de João Pessoa- UFPB

3.5 Planejamento Experimental

O planejamento experimental foi utilizado para estudar os efeitos das variáveis: Temperatura (°C) e percentual de catalisador (%), sobre a resposta (percentual de conversão) da reação de transesterificação do óleo de soja + catalisado + álcool etílico. Foi realizado um planejamento fatorial completo de 2^2 , com pontos centrais (nível 0). Como o modelo linear não foi significativo o planejamento foi ampliado com pontos axiais (níveis $\pm\alpha$). Dessa forma, cada fator foi estudado em 5 níveis, conforme a tabela 3.1. Os pontos centrais servem para estimar o erro experimental e determinar a precisão da equação polinomial. Os pontos axiais são utilizados para ampliar o modelo linear, tornando-o quadrático. O valor de α é função do número de variáveis independentes (N), sendo definido pela equação 3.4, conforme BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 1995).

$$\alpha = \pm (2^N)^{1/2} \quad (\text{Eq. 3.4})$$

Como foram analisadas duas variáveis independentes, o valor de α é 1,41.

O planejamento requer a execução de um número mínimo de experimentos. Neste estudo, foram realizado 11 experimentos, (Tabela 3.2), sendo 4 fatoriais (combinação entre os níveis ± 1), 3 centrais (três variáveis independentes no nível 0) e 4 axiais (uma variável independente no nível $\pm\alpha$ e as outras em 0), gerando o modelo quadrático, onde o valor da variável dependente (conversão) é função das variáveis independentes (temperatura °C, % de catalisador).

$$\Phi = \beta_0 + \beta_1T + \beta_{11}T^2 + \beta_2C + \beta_{22}C^2 + \beta_{12}TC \quad (\text{Eq. 3.5})$$

Para a análise dos dados experimentais obtidos, bem como elaboração dos modelos, foi utilizado o software **STATISTICA 5.0 (STATSOFT, 1997)**. Considerado preditivo modelo que apresentou regressão significativa, ao nível de confiança de 93,9%, falta de ajuste não significativa e alto valor do coeficiente de determinação R^2 (% de variação explicada).

A Tabela. 3.1 apresentam a matriz das variáveis de entrada utilizadas no planejamento fatorial, suas codificações e os níveis reais para cada variável do sistema de produção do biodiesel com a argila k-10 e a tabela 3.2 apresenta a matriz dos ensaios do planejamento.

Tabela 3. 1 Níveis reais e codificados das variáveis do planejamento fatorial 2².

Variáveis	Variáveis decodificadas				
	- α	-1	0	+1	+ α
Temperatura (°C)	84	100	140	180	196
Catalisador (%)	0,17	1	3	3	5,8

Tabela 3. 2 Matriz de ensaios do planejamento fatorial 2² incluindo o ponto central e axial.

Experimentos	Variáveis de Entrada	
	Temperatura	Catalisador
1	-	-
2	+	-
3	-	+
4	+	+
5(C)	0	0
6 (C)	0	0
7 (C)	0	0
8	-1,41	0
9	+1,41	0
10	0	+1,41
11	0	-1,41

Fonte: Dados da pesquisa

CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo encontram-se apresentados os resultados referentes às caracterizações físicas e químicas do óleo de soja, biodiesel, bem como o desempenho da argila K-10 na reação de transesterificação.

4.1 Caracterizações do óleo de soja

De acordo com os resultados obtidos que encontram-se na Tabela 4.1, pode-se referenciá-los com a norma correspondente da ABNT e observar as suas referidas especificações.

Tabela 4. 1 Análises do óleo de soja refinado.

Análises	Valores obtidos	Normas	Especificações ANP
Densidade a 20°C (g/cm ³)	0, 9203	ABNT NBR 7148	0, 9223
Viscosidade Cinemática a 20°C (mm ² /s)	67, 4260	ABNT NBR 10441	NC
Viscosidade Cinemática a 40°C (mm ² /s)	32, 1700	ABNT NBR 10441	NC
Índice Peróxido (meq/Kg)	Traços	BRASIL 2005	< 10,00
Índice de Acidez	0, 1328	ABNT NBR 14248	< 0,8
Teor de umidade (ppm)	644, 0600	ABNT NBR 10710	Máx 500
Ponto de Fluidez (PP)	-6, 0000	ABNT NBR 15468	NC
Ponto de Nevoa (cp)	-8, 0000	ABNT NBR 11346	NC

Fonte: Dados da pesquisa

Conforme os resultados apresentados na Tabela 4.1, verifica-se que o índice de acidez do óleo de soja encontra-se na faixa de valor exigido, menor que 2 mg KOH g^{-1} , e tal observação sugere que esta fonte lipídica pode ser aplicado na reação de transesterificação sem maiores problemas. Resultados similares foram encontrados por Silva, 2008.

Segundo Candeias (2008), a acidez do óleo de soja quando procedeu à síntese do biodiesel foi de $0,28 \text{ mg KOH/g}$, adequada para a reação de transesterificação. Pois, a transesterificação é influenciada pelas propriedades do óleo de soja utilizado. Sendo assim, é de grande importância que o óleo esteja com índice de acidez menor que 1%, e isento de umidade, para fins de um bom rendimento reacional na obtenção de biodiesel, além de evitar problemas de microemulsões, corrosões e outros, os quais ocorrem em motores a diesel.

Os valores obtidos de densidade do óleo visam verificar se encontram de acordo com as especificações exigidas pela portaria Nº 795, de 15 de dezembro de 1993 do ministério da agricultura (ESPECIFICAÇÃO, 2010), e se estão de acordos com as normas correspondentes cujas especificações proposta estão listadas na Tabela 4.1.

O teor de umidade obtido está um pouco acima da norma o que possivelmente pode ter ocorrido durante o período em que o óleo de soja comercial ficou armazenado, sendo necessário submeter a uma secagem, após seco será utilizado na obtenção do biodiesel.

A viscosidade sofre uma influência direta da temperatura, no entanto a viscosidade analisada está dentro dos parâmetros estabelecidos pela ASTM. Ponto de nevoa e fluidez estão dentro das especificações, haja vista que estes parâmetros não interferem na região Nordeste do Brasil, devido às altas temperaturas. No entanto, é importante avaliar todos os parâmetros fortalecendo nossos resultados conclusivos, pois sabe-se, que de acordo com a característica de cada região este terá comportamentos diferenciados em especial nas regiões mais frias.

4.1.2 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho

O espectro de infravermelho do óleo de soja refinado obtido a partir da análise referenciada no item 3.3.37, está apresentado na Figura 4.1

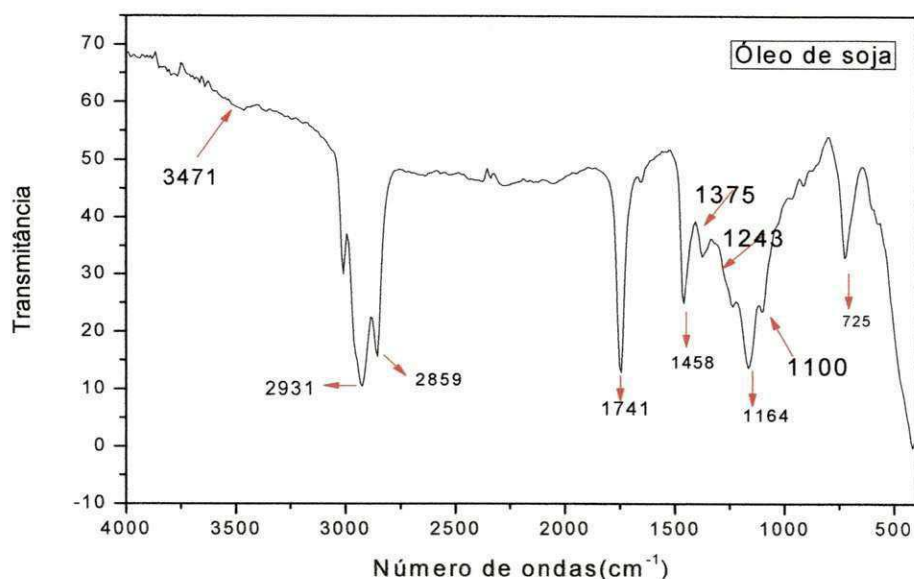


Figura 4. 1 Espectro do Infravermelho (IV) do óleo de soja refinado.

Fonte: Dados da pesquisa

Em análise a Figura 4.1 verifica-se que o espectro das bandas que aparecem em 3471 cm^{-1} referem-se à vibração de estiramento da ligação O-H. As bandas em $2931\text{-}2913\text{ cm}^{-1}$ 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} pode atribuída à deformação angular simétrica no plano do grupo etileno. Em 1375 cm^{-1} apareceu à banda

com intensidade média referente à deformação angular simétrica C-H do grupo etila (CH₃). A banda de 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 com fraca intensidade. Essa banda foi atribuída às vibrações de estiramentos assimétricos acoplados de C-O dos ésteres.

Resultados semelhantes foram obtidos por Lima 2008 e Silva 2005.

4.1.3 Curva Termogravimétrica do óleo de soja (TG)

As curvas TG/DTG do óleo de soja apresentadas na Figura 4.2 ilustram três etapas de perda de massa atribuídas à volatilização e/ou decomposição dos ácidos graxos. A primeira etapa ocorreu entre 207,11°C, com perda de massa de 50,815 %. A segunda etapa entre 409,07°C, com perda de massa de 43,779% e a terceira etapa em 490,42°C, com perda de massa de 5,646%.

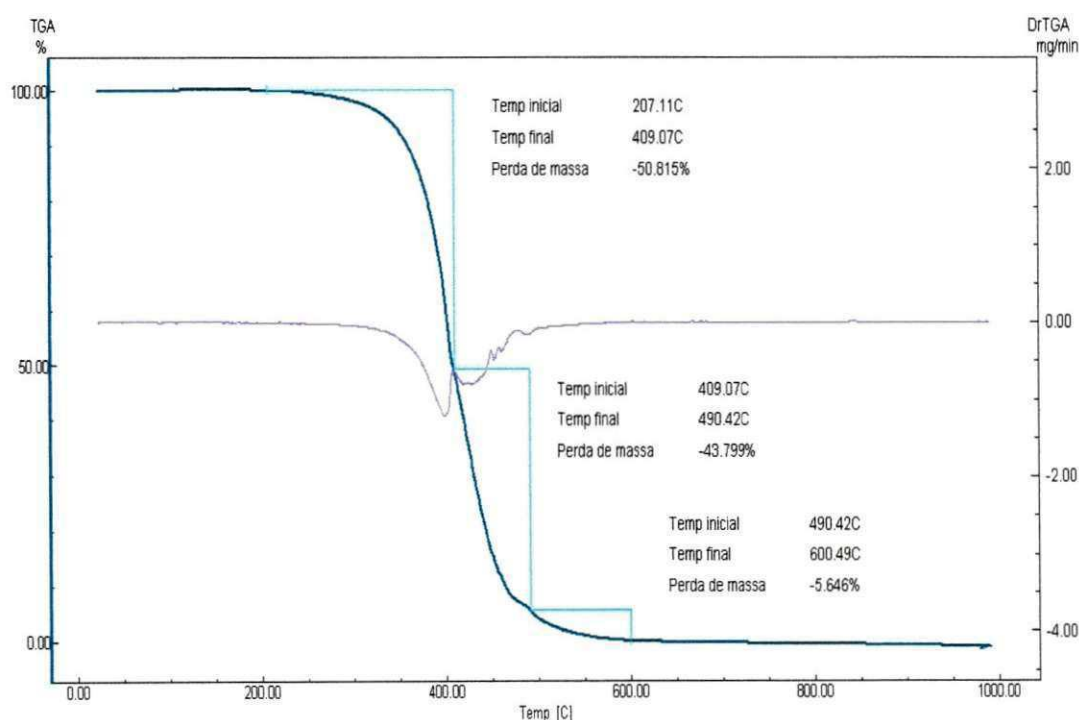


Figura 4. 2 Curvas de TG/DTG do óleo de soja.

Fonte: Dados da pesquisa

A primeira etapa refere-se a ácidos graxos de cadeias de 8 a 16 átomos de carbono, a segunda e terceira etapa referem-se aos demais ácidos graxos saturados e insaturados como cadeias carbônicas maiores como esteárico (C 18:0), oléico (C18:1) e linoléico (C18:2). Resultados similares foram encontrados por Santos 2008.

4.1.4 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A curva DSC do óleo de soja esta representada pela Figura 4.3 e apresenta quatro transições exotérmicas, atribuídas à combustão dos triacilglicerídeos.

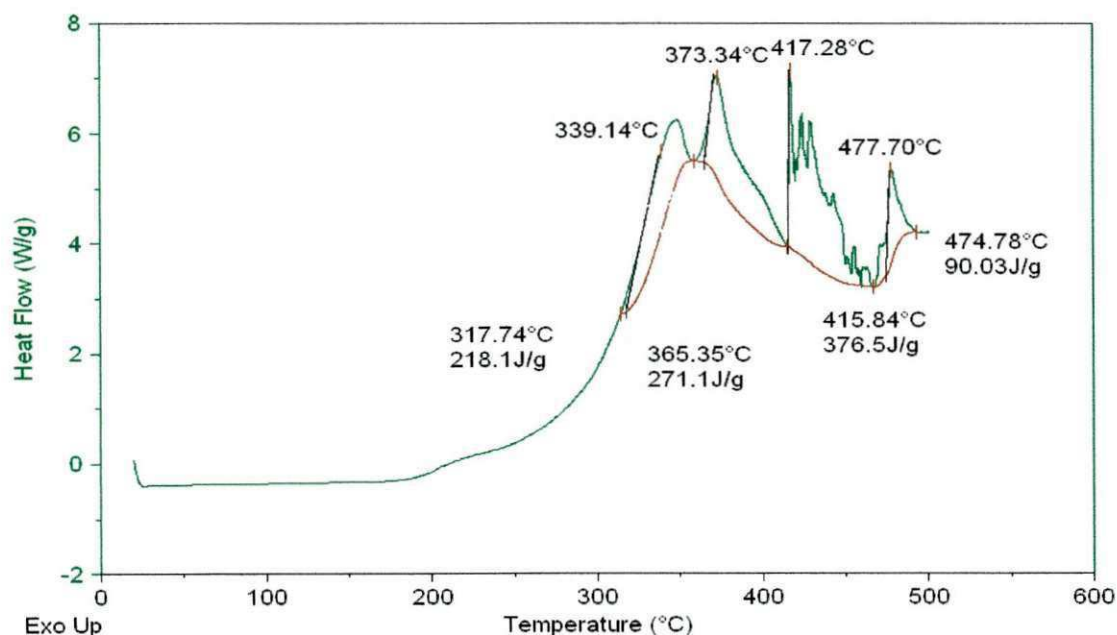


Figura 4. 3 Curva DSC do óleo de soja.

Fonte: Dados da pesquisa

O perfil calorimétrico do óleo de soja indicou as transições exotérmicas com a temperatura de pico 339,14 a 477,70°C. Estes eventos estão associados

à volatilização e a combustão de ácidos graxos que formam as moléculas de triacilglicerídeos presentes no óleo de soja. Resultados similares foram encontrados por Santos 2008, cujas transições exotérmicas foram de 409,07 a 500,45°C.

4.2 Caracterizações do Catalisador

4.2.1 Análise por Difratoograma de Raios X

O difratograma de Raios X está representado na Figura 4.4. Através deste é possível verificar a existência de argilominerais na amostra. Os picos encontrados representam as três fases cristalinas em sua estrutura, a fase do quartzo, da illita e da montmorilonita.

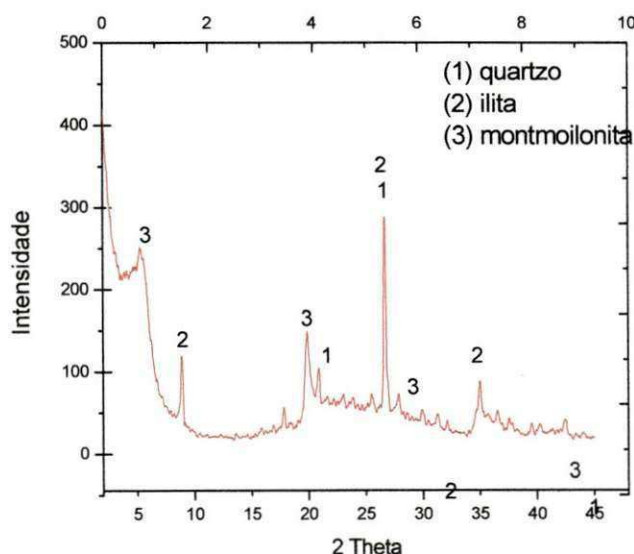


Figura 4. 4 Difratoograma de Raios -x da argila K-10.

Fonte: Dados da pesquisa

De acordo com a Figura 4.4, observou-se que houve uma redução nas fases dos planos cristalinos corresponde a montmorilonita referenciado pelo algarismo (3) comparada com difratogramas da literatura (Oliveira 2008) que pode ser atribuída ativação ácida.

Oliveira 2008 relata que utilizou a argila para obter biodiesel e percebeu que os picos das fases cristalográficas apresentaram com baixa intensidade devido ao tratamento ácido ao qual o material foi submetido.

4.2.2 Composição Química por *Fluorescência de Raios X*

Os principais óxidos identificados por Fluorescência de Raios X da amostra de argila (K-10) estão listados na tabela 4.2.

Tabela 4. 2 Composição química da argila K-10.

Óxidos	(%)
SiO ₂	76.886
Al ₂ O ₃	16.281
Fe ₂ O ₃	2.559
MgO	1.808
K ₂ O	1.657
TiO ₂	0.462
CaO	0.181
SO ₃	0.089
ZrO ₂	0.036
MnO	0.016
V ₂ O ₅	0.010
Rb ₂ O	0.007
SrO	0.004
NbO	0.003

Fonte. Dados da pesquisa.

Embora esta análise apresente resultados semi quantitativa, estes podem indicar que a mostra K - 10 correspondem a uma argila pertencente ao grupo das esmectitas devido a sua alta concentração em óxidos de silício e alumínio do qual forma-se os aluminossilicatos na sua composição. Silva (2008) encontrou valores dos óxidos de SiO₂ (71.81%), Al₂O₃(14.99%), Fe₂O₃(3,39%) aproximados aos encontrados nesta pesquisa.

Segundo Oliveira (2008), utilizou da análise por Fluorescência de Raios X para determinar a concentração de óxidos presentes na argila, nos resultados encontrados obteve valores aproximados a 70% do percentual de SiO₂.

4.2.3 Estudo Térmico (TG/DTA)

A Figura 4.5 refere-se à curva TG da argila K-10. Detectam-se duas etapas de perda de massa atribuídas à desidratação. A primeira etapa ocorreu em 25,19°C a 140,58°C, com perda de massa 6,464% e a segunda etapa em 140,58°C a 995,54°C, com perda de massa de 6,242%.

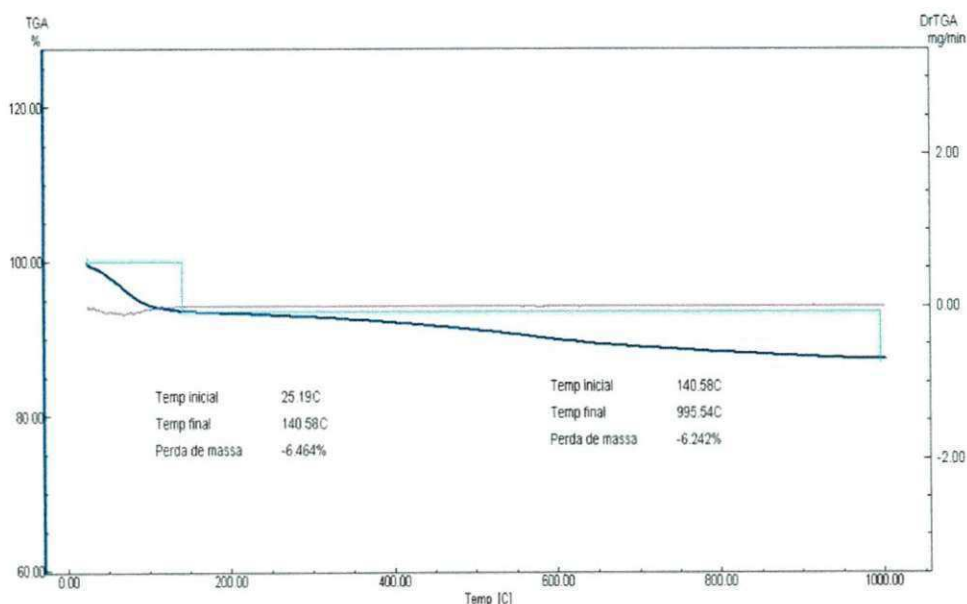


Figura 4. 5 Curva TG da K-10.

Fonte: Dados da pesquisa

A curva TG apresenta perdas de massa de 6,464 e 6,242% atribuídas à eliminação da água de adsorção e da água de coordenação dos espaços interlamelares, respectivamente. Resultados similares foram encontrados por Alves (2005).

4.2.4. Análise Textural (BET)

Na Tabela 4.3 estão apresentados os resultados da área específica, volume de poro e diâmetro de poro da análise de adsorção de nitrogênio. De acordo com os resultados apresentados é possível verificar que o catalisador apresenta uma área específica maior do que já mencionada na literatura por Oliveira 2008 que foi de $147,75\text{m}^2/\text{g}$, o volume de poro também se apresentou maior do que já mencionado na literatura por Rezende 2006 e o resultado do diâmetro de poro foi inferior ao encontrado na literatura de Pinto 2008, no entanto esta argila esta na forma in-natura, diferente da K-10 utilizada nesta pesquisa que foi submetida ao tratamento ácido o qual pode ser o responsável por esta redução do diâmetro. Quanto maior a área para adsorção, maior a atividade do catalisador o que preliminarmente podemos considerar maior sua eficiência na reação.

Tabela 4.3 Característica textural do catalisador.

Catalisador	Área específica (m^2/g)	Volume do poro (cm^3/g)	Diâmetro do poro (Å)
K-10	243,403	0,339	2,667

Fonte: Dados da pesquisa.

Segundo Silva (2008) essa análise textural apresenta uma área superficial, adequada para a catálise, podendo-se atribuir que o mesmo apresentará uma melhor atividade catalítica no processo de produção do biodiesel.

Oliveira (2008) relata em seus resultados valores aproximados ao encontrado nesta pesquisa, além disso, a área específica do catalisador K-10 informada pelo fabricante ($240 \text{ m}^2/\text{g}$) é cerca de três vezes maior que a das argilas naturais.

Rossa e outros (2007) salientam que trabalhou com argilas submetidas ao processo de pilarização e com os resultados de adsorção de N_2 da argila comercial k-10 observou-se uma área superficial de $224,5 \text{ m}^2/\text{g}$, sendo que área específica da argila K-10 acidificada utilizando em nosso experimento apresentou uma área específica maior. No entanto o diâmetro de poro foi um pouco menor aos mencionados na literatura de Pinto (2008), este fato é atribuído ao tratamento ácido que inicialmente promove um aumento na área superficial e, depois, uma diminuição com a continuação do tratamento industrial.

Carrera e outros 2009 salientam que a ativação ácida de montmorilonita aumenta sua superfície específica e sua porosidade, enquanto que diminui sua densidade.

4.2.5 Isotermas da Argila K-10 utilizada como Catalisador

Na Figura 4.6 tem-se a curva da isoterma para a argila k-10.

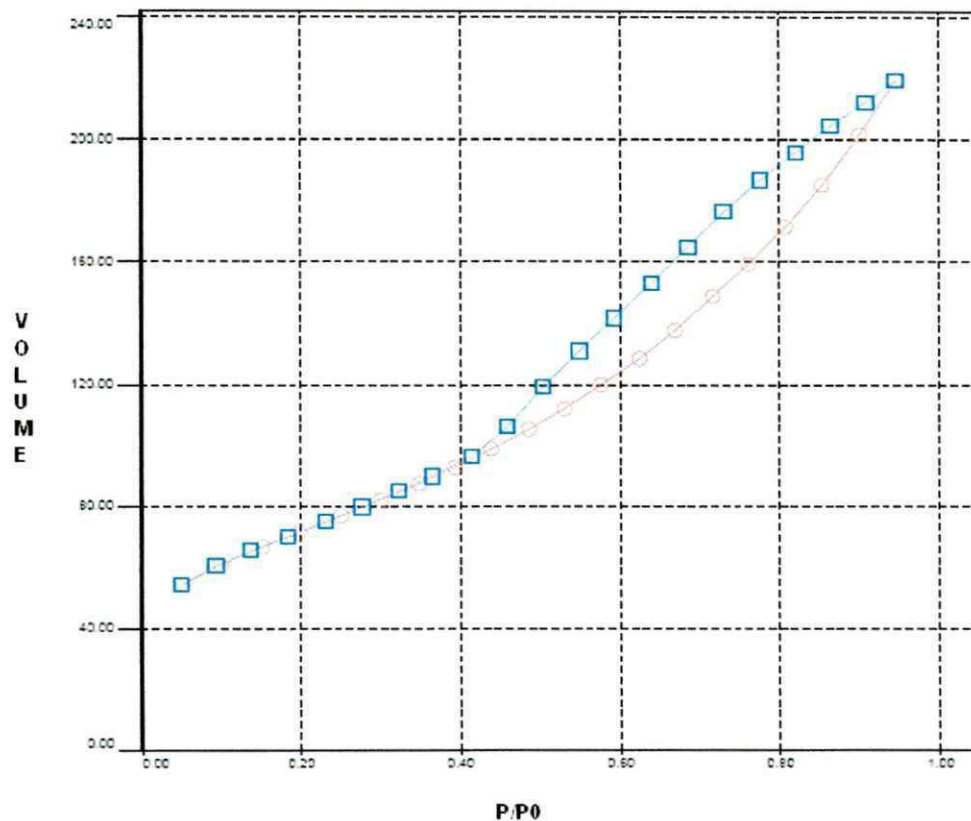


Figura 4.6. Curva Isoterma Linear da argila K-10.

Fonte: Dados da pesquisa.

De acordo com a Figura 4.6 a Isoterma linear passa pela origem e a quantidade absorvida é proporcional a concentração do fluido. Houve a formação de ciclo de histerese em altas pressões, característico de material mesoporos podendo conter microporos. Percebe-se um pequeno afastamento da curva em pressões menores. Este tipo de efeito pode ser relacionado com fenômeno de expansão que é característico de materiais cujo grau de expansão, durante a adsorção, depende da rigidez deste sólido.

Tito 2008 relata a capacidade máxima de adsorção e a energia de ligação variaram em função do pH, do eletrólito utilizado e da região de adsorção.

4.3 Caracterizações dos Produtos Obtidos no Sistema Reacional 1 (S1)

As caracterizações físico-químicas dos produtos obtidos no sistema reacional 1 (S1), indicaram se o produto corresponde ao biodiesel, desde que estejam de acordo com o Regulamento Técnico 01/2008 da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). A Tabela 4.4 apresenta os dados coletados durante as referidas caracterizações.

Tabela 4. 4 Caracterização do biodiesel derivado do óleo de soja.

Análises	Bio-75°	Bio-100°	Bio-130°	Bio-150°	Normas	Limites (ANP)
Densidade a 20°C (g/cm ³)	0,9233	0,9255	0,9213	0,9235	D4052	1
Viscosidade Cinemática a 40°C (mm ² /s)	30,215	29,875	29,726	28,896	D445	3,0 – 6,0
Teor de umidade (ppm)	372,9	153,3	411,8	748,06	D6304	500
Ponto de Fluidez (pp)	8,0	5,0	7,0	6,0	NBR-15468	NC
Ponto de Nevoa (cp)	6,0	5,0	8,0	8,0	NBR-11346	NC

Fonte: Dados da pesquisa.

De acordo com os valores obtidos na Tabela 4.4, percebeu-se que a viscosidade das 04 amostras apresentam-se fora das especificações exigidas pela ANP, o que sugere preliminarmente que a conversão em ésteres etílicos

foi insatisfatória, já que este valor aproxima-se do valor analisado para o óleo vegetal.

O teor de umidade das amostras analisadas encontram-se dentro da especificação da norma, no entanto a amostras Bio-150, apresentou um teor de água elevado quando comparado à norma, o qual nos fornece a importância de rever o processo de secagem e até mesmo a etapa de lavagem.

O ponto de fluidez e névoa esta dentro das especificações onde indicam a menor temperatura de escoamento do fluido. No entanto para nossa região Nordeste do Brasil este parâmetro não é preocupante devido às elevadas temperaturas regionais. Já para a região Sul e Sudeste é importante à avaliação deste parâmetro, em virtude das oscilações climática com relação a baixas temperaturas.

4.3.1 Espectroscopias por Absorção na Região do Infravermelho (IV)

Os espectros de infravermelho dos produtos obtidos estão apresentados nas Figuras 4.7(a), 4.7(b), 4.7(c) e 4.7(d).

Os espectros das 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 possuíam baixo teor de água como já visto pela análise do teor de umidade.

As bandas em $2931\text{-}2913\text{ cm}^{-1}$ e em 2859 cm^{-1} com forte intensidade referem-se, respectivamente, às vibrações de estiramentos assimétricos e simétricos do grupo etileno, dos espectros das amostras Bio-75 Bio-100, Bio-130 e com fraca intensidade na amostra Bio-150.

A banda de intensidade média que apareceu em 1458 cm^{-1} pode ser atribuída à deformação angular simétrica no plano do grupo etileno, em todas as amostras analisadas. Em 1375 cm^{-1} apareceu à banda com intensidade média referente à deformação angular simétrica C-H do grupo etila (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} . Esta banda de 1100 cm^{-1} foi atribuída às vibrações de estiramentos assimétricos acoplados de C-O dos ésteres.

Resultados similares foram obtidos por Lima, 2008, e Silva, 2005

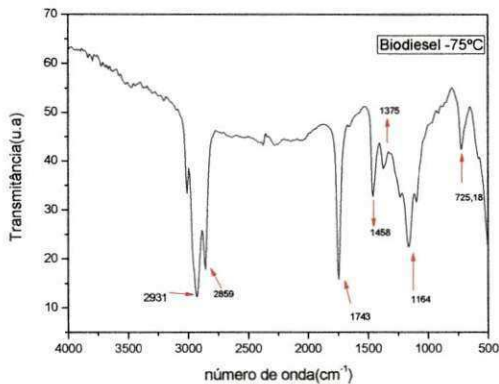


Figura 4.7(a) Espectro do IV do Bio -75°.

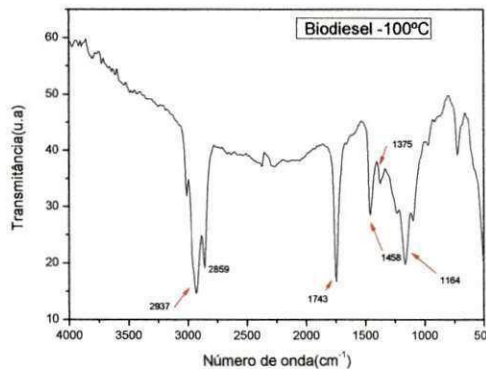


Figura 4.7(b). Espectro do IV do Bio -100°.

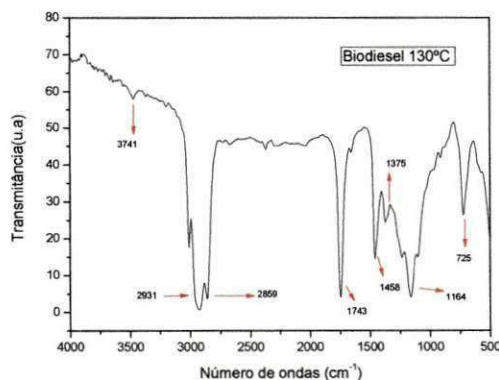


Figura 4.7(c). Espectro do IV do Bio -130°.

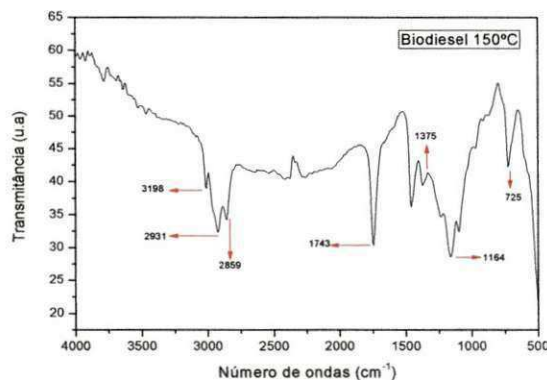


Figura 4.7(d). Espectro do IV do Bio-150°.

Fonte: Dados da Pesquisa.

Para as amostras Bio-75°, Bio-100° e Bio-130° correspondentes as Figuras 4.7(a), 4.7(b), 4.7(c) surgem bandas com forte intensidade na região de 1743-1741 cm^{-1} que pode ser atribuídas às vibrações do estiramento do C=O. Destaca-se que para a amostra do Bio-150° correspondente a Figura 4.7 (d)

esta banda apresentou baixa intensidade que pode ser atribuída a vibração da deformação axial.

4.3.2 Estudo Térmico do Biodiesel

As curvas TG/ DTG do biodiesel (Bio-75^o) de soja estão representadas na Figura 4.8. Observam-se três etapas de perda de massa atribuídas à volatilização e/ou decomposição dos ésteres etílicos. A primeira etapa ocorreu entre 196,20°C a 392,12°C, com perda de massa 41,341% e a segunda etapa em 392,12°C a 484,73°C, com perda de massa de 49,099%, e a terceira etapa entre 484,73°C a 603,76°C, com perda de massa de 8,143%. A primeira endotérmica foi atribuída à vaporização dos ésteres de maior constituinte.

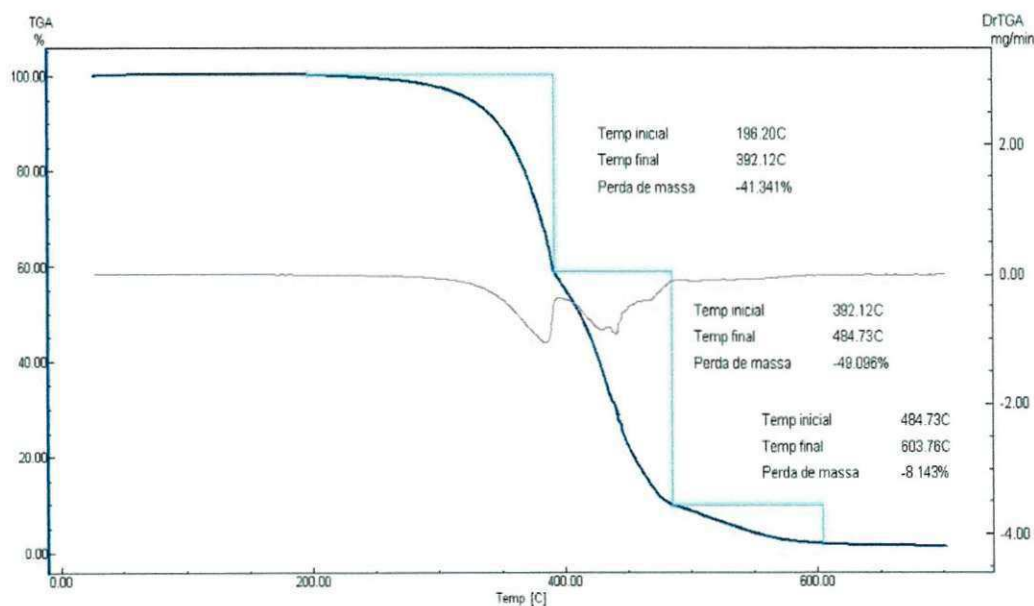


Figura 4. 8 Curvas TG/DTG do Bio-75.

Fonte: Dados da pesquisa.

Percebeu-se através da Figura 4.8 que ocorreu a perda de massa em três etapas que se atribui a quebra das moléculas dos triacilglicérides,

formando os monos e di glicerídeos e suas degradações provenientes das insaturações.

Santos (2008) relata que as temperaturas iniciais 195°C e finais 505,4°C referem-se respectivamente as perdas de massa das etapas provenientes da degradação térmica do biodiesel. A Figura 4.9 representa as curvas TG/DTG da amostra do Bio-100, apresentaram três etapas de perda de massa atribuídas à volatilização e/ou decomposição dos ésteres etílicos. A primeira etapa ocorreu em 173,14°C a 416,24°C, com perda de massa 59,012 % e a segunda etapa em 416,24 °C a 477,01°C, com perda de massa de 35,252%, e a terceira etapa em 477,01°C a 594,67°C, com perda de massa de 5,996%.

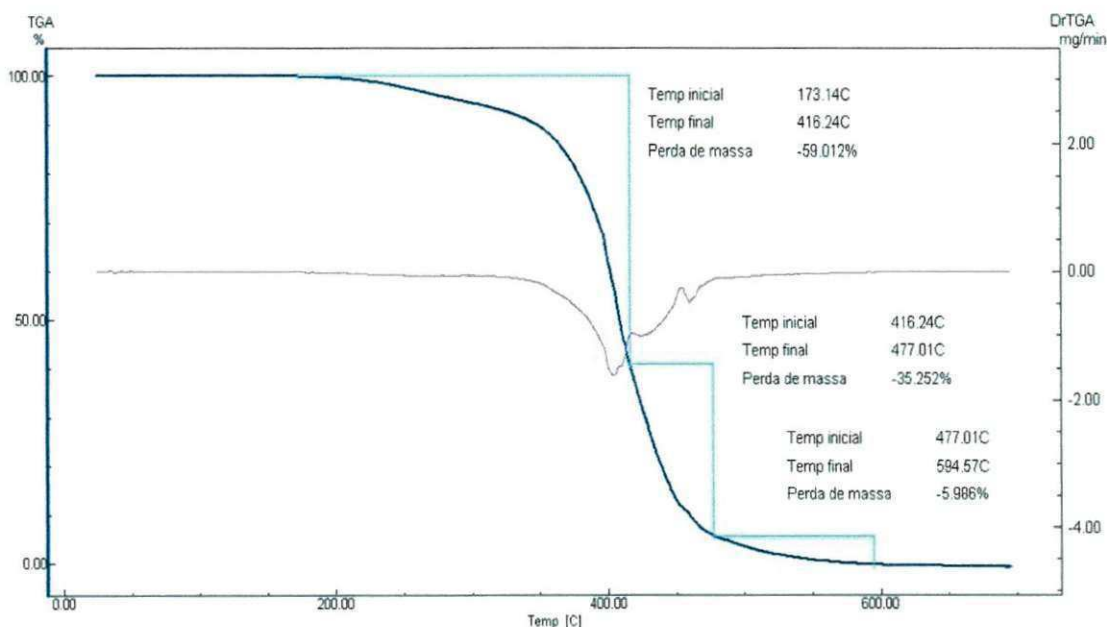


Figura 4. 9 Curvas TG/ DTG do Bio-100.

Fonte: Dados da pesquisa.

A Figura. 4.10 representa as curvas TG/ DTG da amostra do Bio-130, apresentaram três etapas de perda de massa atribuídas à volatilização e/ou decomposição dos ésteres etílicos. A primeira etapa ocorreu em 219,17°C a 411,76°C, com perda de massa 52,453 % e a segunda etapa em 411,78 °C a 470,54°C, com perda de massa de 39,499%, e a terceira etapa em 470,54°C a 609,12°C, com perda de massa de 8,058%.

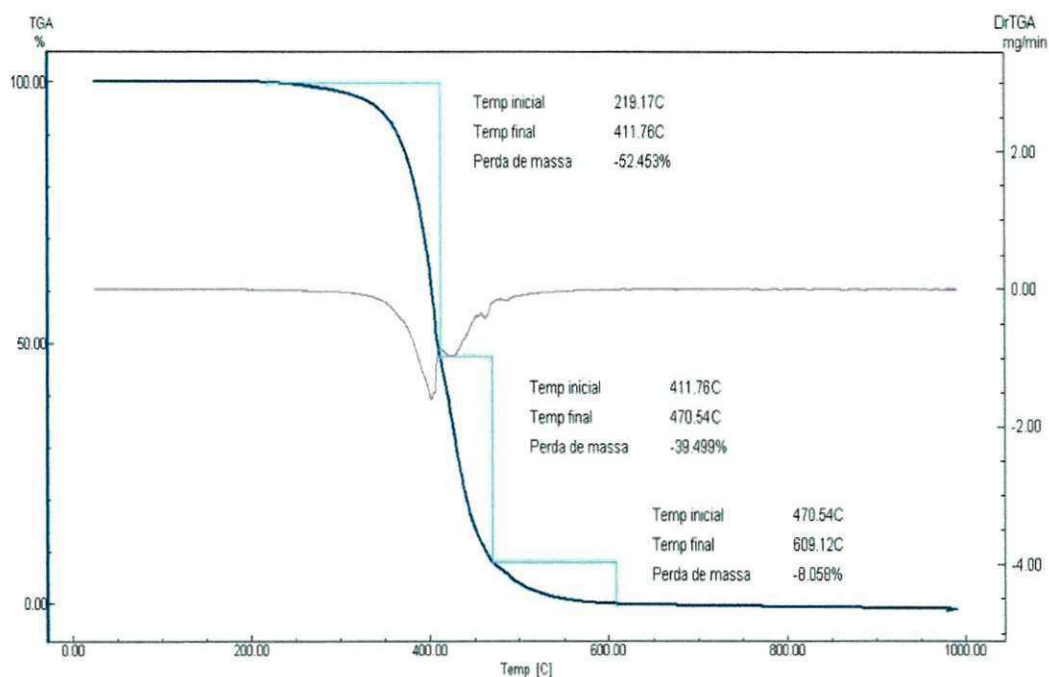


Figura 4. 10 Curvas TG/ DTG do Bio-130.

Fonte: Dados da pesquisa.

A Figura. 4.11 representa as curvas TG/ DTA da amostra do Bio-150 que apresentam duas etapas de perda de massa atribuídas à volatilização e/ou decomposição dos ésteres etílicos. A primeira etapa ocorreu em 189,84°C a 403,19°C, com perda de massa 51,712 % e a segunda etapa em 403,19°C a 495,99°C, com perda de massa de 42,688%, e a terceira etapa em 495,99°C a 599,79°C, com perda de massa de 5,768%.

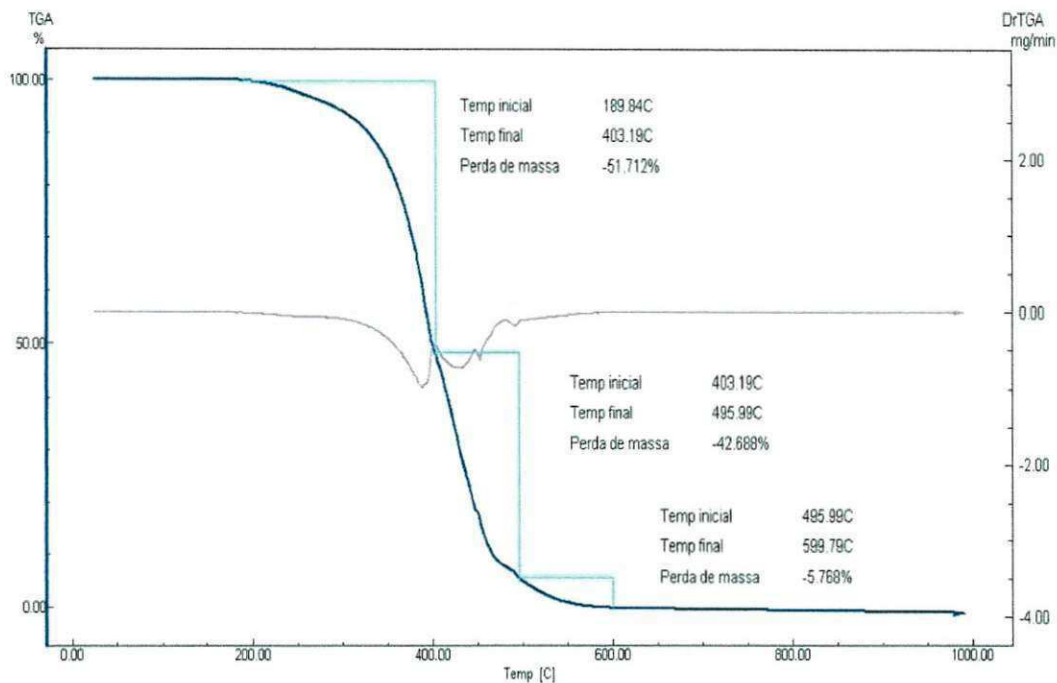


Figura 4. 11 Curvas TG/DTG do Bio-150.

Fonte: Dados da pesquisa.

As temperaturas iniciais e finais referem-se respectivamente as perdas de massa das etapas de decomposição do biodiesel. A primeira endotérmica atribuída à vaporização dos ésteres de maior constituinte. As amostras de biodiesel de soja Bio-75°, Bio-100°, Bio-130°, Bio-150° foram menos estáveis termicamente que o óleo de soja na respectiva ordem, devido as insaturações presentes no óleo de soja, indicando ser necessária a utilização de aditivos que visam retardar este processo.

Destaca-se que as curvas correspondentes às Figuras 4.5, 4.6, 4.7 e 4.8 apresentam resultados equivalentes e condiz com os resultados encontrados por Santos (2008), ressalta as temperaturas iniciais e finais referem-se as perdas de massa das etapas de decomposição do biodiesel.

4.3.3 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As curvas de DSC das amostras do biodiesel estão apresentadas nas Figuras 4.12(a), 4.12(b), 4.12(c) e 4.12(d). Nas figuras 4.12a e 4.12c observaram-se três transições exotérmicas e nas figuras 4.12b e 4.12d observaram-se quatro transições exotérmicas atribuídas à combustão dos ésteres etílicos.

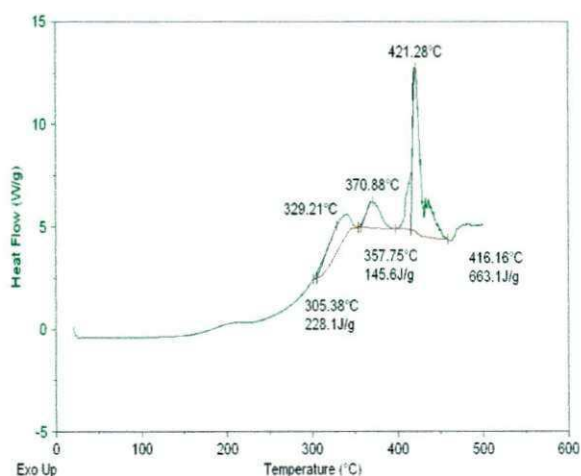


Figura 4.12 (a) Curvas (DSC) Biodiesel -75°.

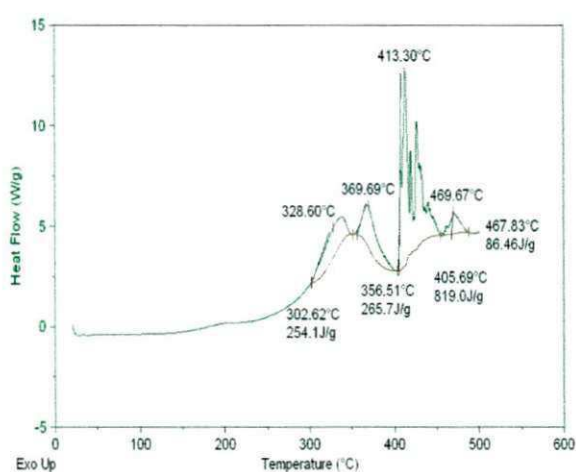


Figura 4.12 (b) Curvas(DSC) Biodiesel-100°.

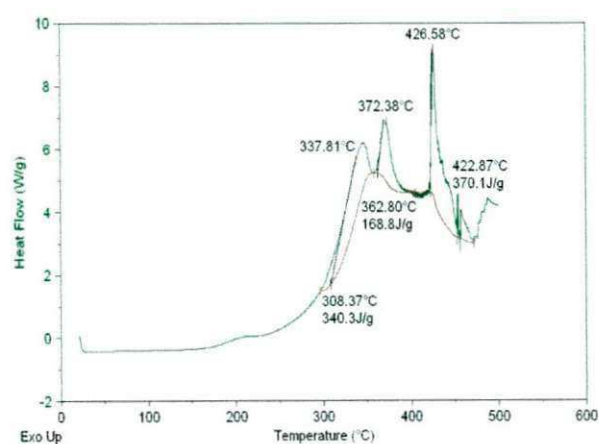


Figura 4.12 (c) Curvas (DSC) Biodiesel -130°.

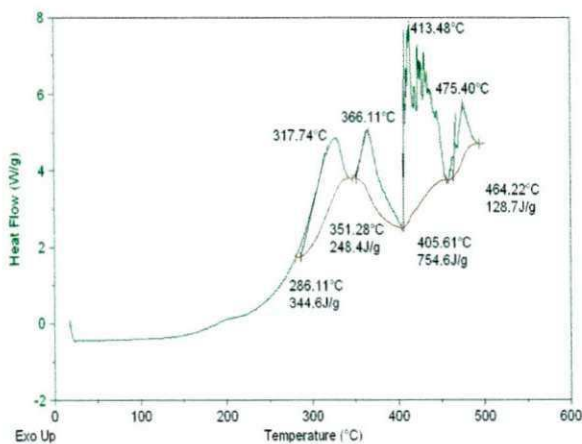


Figura 4.12 (d) Curvas (DSC) Biodiesel -150°.

Fonte: Dados da pesquisa.

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

As transições exotérmicas estão relacionadas provavelmente à volatilização dos ésteres e de hidrocarbonetos de menores massas molares presentes nas amostras. Os demais eventos estão associados à combustão das amostras. Resultados análogos foram encontrados por Santos (2008).

4.4 Caracterizações do Biodiesel obtido pelo S2

A Tabela 4.5 refere-se às caracterizações do biodiesel utilizando o sistema reacional 2, observando-se quais as amostras que atendem as especificações exigidas pela agência Nacional de Petróleo, Gás e Bicomustível .

Com base nos resultados apresentado na tabela 4.5.O teor de umidade dentro da especificações exigidas pela ANP, já o índice de acidez de algumas amostras apresentou fora das especificações o que faz necessário analisar a maneira como foi acondicionado estas amostras e rever a etapa de lavagem.Viscosidade continua apresentando-se fora das especificações e nos fornece um indicativo que a conversão em ésteres etílicos foi inferior ao sugerido pelas especificações, através das análises cromatográficas é que este dado será confirmado e poderemos saber qual o teor de conversão em ésteres

Tabela 4.5 Caracterizações do biodiesel obtido pelo sistema S2

Análises	Bio-	Bio-	Bio-	Bio-	Bio-	Bio-	Bio-	Bio-	Bio-	Bio-	Bio-	Norma	ANP
Temperatura (°C)	84	100	100	140	140	140	140	140	180	180	196	ASTM	-
% Catalisador	3	1	5	0,17	1	3	5	5,8	1	5	3	-	-
Densidade (g/cm ³)	0,90	0,90	0,92	0,91	0,92	0,92	0,92	0,91	0,91	0,92	0,91	D4052	880
Viscosidade à 40°C (mm ² /s)	31,01	31,58	30,98	28,12	31,03	31,82	27,06	30,39	27,95	22,98	19,45	D445	3,0-6,0
Acidez (mgKOH/g)	0,58	0,75	0,59	0,59	0,57	1,38	1,04	0,58	0,73	1,26	0,98	D14448	0,8
Teor de umidade (ppm)	156,4	48,7	82,1	114,2	47,5	72,2	59,9	177,3	47,7	150,5	278,7	D6304	500

Fonte: Dados da pesquisa.

4.4.1 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho do Biodiesel utilizando S2.

As Figuras abaixo ilustram o comportamento das amostras na análise de IV, com suas bandas de absorbância na região onde compreende os grupos funcionais característicos das amostras.

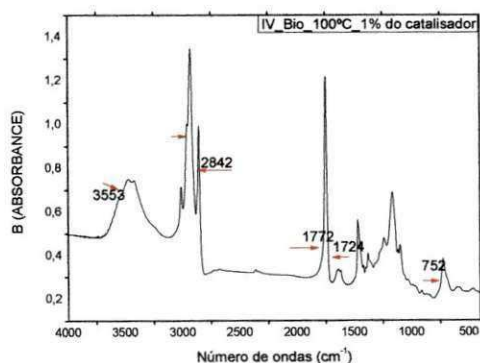


Figura 4.13 (a) Espectro IV do biodiesel á 100°C com 1% do catalisador.

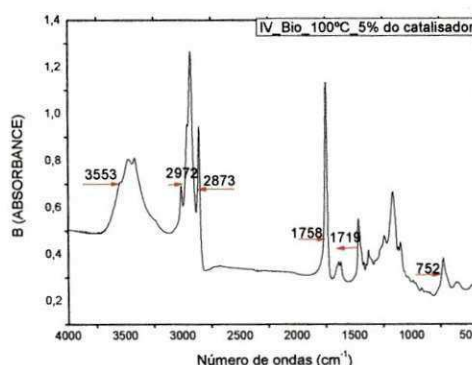


Figura 4.13 (b) Espectro IV do biodiesel a 100°C com 5% do catalisador.

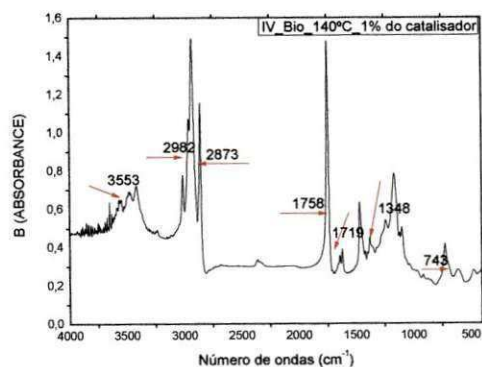


Figura 4.13 (c) IV_biodiesel a 140°C com 1% do catalisador.

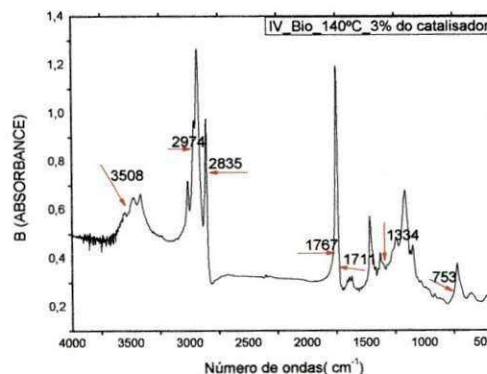


Figura 4.13 (d) IV_biodiesel a 140°C com 3% do catalisador.

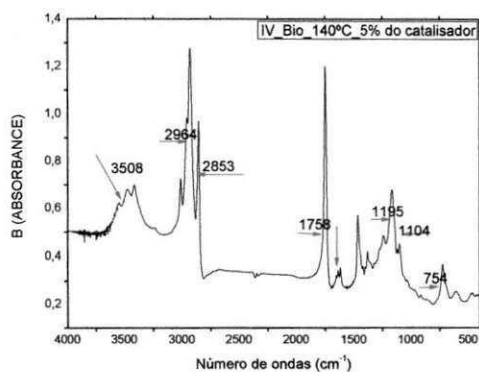


Figura 4.13 (e) IV_biodiesel a 140°C com 5% do catalisador.

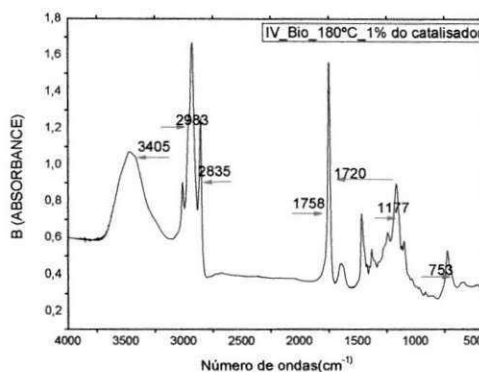


Figura 4.13 (f) IV_biodiesel a 180°C com 1% do catalisador.

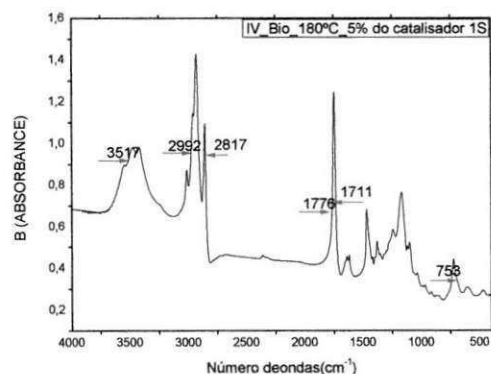


Figura 4.13 (g) IV_biodiesel a 180°C com 5% do catalisador.

Fonte: Dados da pesquisa.

Os espectros das bandas que aparecem a partir 3471 cm^{-1} a 3600 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 possuíam baixo teor de água como já visto pela análise do teor de umidade.

Na região de $1743\text{--}1741\text{ cm}^{-1}$ das amostras apareceu à banda com forte intensidade atribuída à vibração do estiramento do C=O, A banda de intensidade média que apareceu em 1458 cm^{-1} pode ser atribuída à deformação angular simétrica no plano do grupo etileno, em todas as amostras analisadas. Em 1375 cm^{-1} apareceu a banda com intensidade média referente à deformação angular simétrica C-H do grupo etila (CH_3).

4.4.2 Análise de Cromatografia Gasosa (CG) do Biodiesel obtido pelo sistema S2

A tabela 4.6 apresenta as conversões calculadas a partir dos dados coletados da análise de cromatografia conforme a equação x, observando-se os teores de ésteres que foram convertidos durante a síntese do biodiesel utilizando o sistema 2(S2).

Tabela. 4.6 Teores de ésteres presentes na amostras do biodiesel (S2)

<i>Amostras</i>	<i>Temperatura (°C)</i>	<i>Catalisador (%)</i>	<i>Rendimento em Éster (%)</i>
<i>Biodiesel</i>	84	3	10,53
<i>Biodiesel</i>	100	1	14,15
<i>Biodiesel</i>	100	5	15,13
<i>Biodiesel</i>	140	0,17	10,53
<i>Biodiesel</i>	140	3	15,29
<i>Biodiesel</i>	140	5,8	14,55
<i>Biodiesel</i>	180	1	28,80
<i>Biodiesel</i>	180	5	48,09
<i>Biodiesel</i>	196	3	49,16

Fonte: Dados da pesquisa S2.

De acordo com as conversões percebeu-se que a amostras que foi realizada com uma temperatura de 180°C e com 5% do catalisador apresentou um percentual maior do que já mencionado na literatura de Silva (2008) no qual utilizou deste catalisador, no entanto as condições reacionais diferem, e a

amostra que foi realizada a 196° e com 3% de catalisador foi a que apresentou um melhor resultados no sistema de conversão, despertando-se o interesse em otimizar as condições destas amostras, buscando melhorar o percentual de conversão.

4.4.3 Análise de cromatografia gasosa em duas amostras teste

Percebeu-se a importância de realizar dois testes com o material argiloso em condições diferente: Condição 1, submeteu-se o material argilosos a um tratamento térmico num período de 2 horas numa temperatura de 350°C e realizou-se a síntese do biodiesel com os seguintes parâmetro reacional: Temperatura de 180°C, percentual de catalisador 1% sobre a massa do óleo e tempo de reação de 120min. Condição 2- submeteu-se o material argiloso ácido as mesmas condições reacionais, porém com o óleo de pinhão Manso que tem uma acidez mais elevada, os resultados estão apresentados na Tabela 4.7.

Tabela 4.7 Análise cromatográfica de duas amostras testes.

Amostras/Oleaginosa	Temperatura (°C)	Catalisador (%)	Rendimento em Éster (%)
Biodiesel/ Soja	180	1	5,78
Biodiesel/ Pinhão Manso	180	1	14,22

Fonte: Dados da pesquisa.

Observou-se que na condição 1 o percentual de conversão em ésteres etílico foi menor, do que o expresso para a condição 2. Percebeu-se que o teor de ésteres na condição 2 foi similar em relação a condição 1 citadas na

Tab.4.6 com os mesmos parâmetros e condições reacionais, ressaltando o tempo reacional que foi menor para (2), despertando interesse em trabalhos futuros em realizar-se novos testes com esta oleaginosa (pinhão manso), estes testes fundamentados em planejamento experimental, ainda ressalta que a acidez desta oleaginosa é 20,4mg KOH/g o que pode ter sido um fator de contribuição positiva para a conversão dos ésteres. Sendo necessário mais estudo em pesquisa. O tratamento térmico é um processo utilizado para alterar as estruturas do argilomineral, no entanto ao submeter às argilas (esmectíticas) a temperaturas de 400°C ocorre degradação de estruturas o que possivelmente ocorreu como o nosso material ao ter sido submetido a temperatura próximas da temperatura crítica justificando as amostras terem dados valores inferior de conversão se comparado a amostras nas mesmas condições reacionais apenas submetidas ao tratamento ácido

4.5 Planejamento Experimental

Com base nos resultados contidos na Tabela 4.8 foram estudados os efeitos das variáveis independentes temperatura e percentual de catalisador sobre a variável de resposta percentual de conversão (C_o).

TABELA 4.8 Experimentos realizado no planejamento 2^2 com pontos centrais e axiais (continua).

Experimentos	T (°C)	C (%)	C_o (%)
1	(-1,41) 84	(-1,41) 3	10,56
2	(+1) 100	1	14,10
3	(-1) 100	5	15,34
4	(0) 140	(0) 0,17	14,20
5	(0) 140	(0) 3	15,20
6	(0) 140	(0) 3	14,20
7	(0) 140	(0) 3	16,90
8	(0) 140	(0) 5,8	14,55
9	(-1) 180	(-1) 1	28,90
10	(+1) 180	(+1) 5	46,31

Experimentos realizado no planejamento 2 ² com pontos centrais e axiais (conclusão).			
Experimentos	T (°C)	C (%)	C _o (%)
11	(+1,41) 196	(+1,41) 3	48,30
12	(-1,41) 84	(-1,41) 3	10,41
13	(-1) 100	(-1) 1	13,61
14	(+1) 100	(+1) 5	14,53
15	(0) 140	(0) 0,17	13,46
16	(0) 140	(0) 3	14,89
17	(0) 140	(0) 3	16,42
18	(0) 140	(0) 3	15,35
19	(0) 140	(0) 5,8	10,30
20	(-1) 180	(-1) 1	27,75
21	(+1) 180	(+1) 5	48,70
22	(+1,41) 196	(+1,41)3	51,76

T - temperatura de reação; C - percentual de catalisador; C_o-Conversão em ésteres etílicos.

A partir dos dados apresentados na Tabela 4.8, obteve os valores dos efeitos principais e os de interação de cada variável para C_o. Na Tabela 4.9 observam-se os valores dos efeitos principais juntamente com os efeitos de interação das variáveis estudadas.

O efeito estimado representa o quanto um fator influencia uma resposta, ou seja, quanto maior for o valor estimado, maior é sua influência na resposta. Um efeito positivo indica que ao passar de um valor mínimo para um valor máximo da variável há um aumento variável de resposta. Por outro lado, o efeito for negativo, a variável de resposta diminui quando se passa de um valor mínimo para um valor máximo.

Tabela 4.9 Efeito estimado, erro puro e grau de significância estatística, para cada fator no modelo decodificado.

Fator	Efeito	Erro puro	Significância Estatística(p)
Média global	15, 42313	0, 557510	6,14 ⁻¹³
Temperatura (°C) (L)	25, 85934	0, 686311	1,16 ⁻¹⁴
Temperatura (°C)(Q)	17, 33844	0, 824509	2,02 ⁻¹¹
Catalisador (%) (L)	4, 59980	0, 684534	1,43 ⁻⁰⁵
Catalisador (%) (Q)	-0, 10304	0, 817326	9,02 ⁻⁰¹
Temperatura (L) x Catalisador (L)	9, 05000	0, 965725	3,80 ⁻⁰⁷

(L) – Linear; (Q)- Quadrático; R²=0,939

Fonte: Dados da pesquisa.

Na reação de transesterificação, observa-se que os efeitos das variáveis estudadas foram todos significativos. Observa-se, também que coeficientes do termo linear e quadrático da temperatura foram que mais influenciaram a resposta, apresentando valores de 25,85% e 17,33% respectivamente. Ainda, tem-se que a interação temperatura x catalisador com 9,05 é a terceira com maior representatividade para a reação, seguido do termo linear do catalisador, cerca de 9,05%.

Percebe-se que ao variar a temperatura de 100°C a 180°C o C_o aumenta 25,85%. Além disso, ao variar o percentual de catalisador de 1% para 5% verifica-se também um aumento de 4,59%.

Silva (2008) relata a influência da temperatura na reação de transesterificação contribuindo o aumento da temperatura na conversão dos ésteres etílicos.

Melo e outros (2010) relatam que um aumento da temperatura da reação levou ao aumento da conversão em éster e com uma maior concentração de álcool e de catalisador a conversão também foi aumentada.

Silva e outros (2010) relatam sobre influência da temperatura de calcinação do catalisador para a reação de transesterificação, onde utilizaram temperaturas de 350°C, 450°C e 550°C para calcinar o catalisador SiO₂, no qual quanto maior a temperatura de calcinação a conversão em ésteres foi menor, ressaltando que a temperatura da reação de transesterificação foi 65°C.

Fagundes e outros (2010) ressaltam que o aumento da quantidade do catalisador provocou um aumento na taxa de conversão dos ésteres.

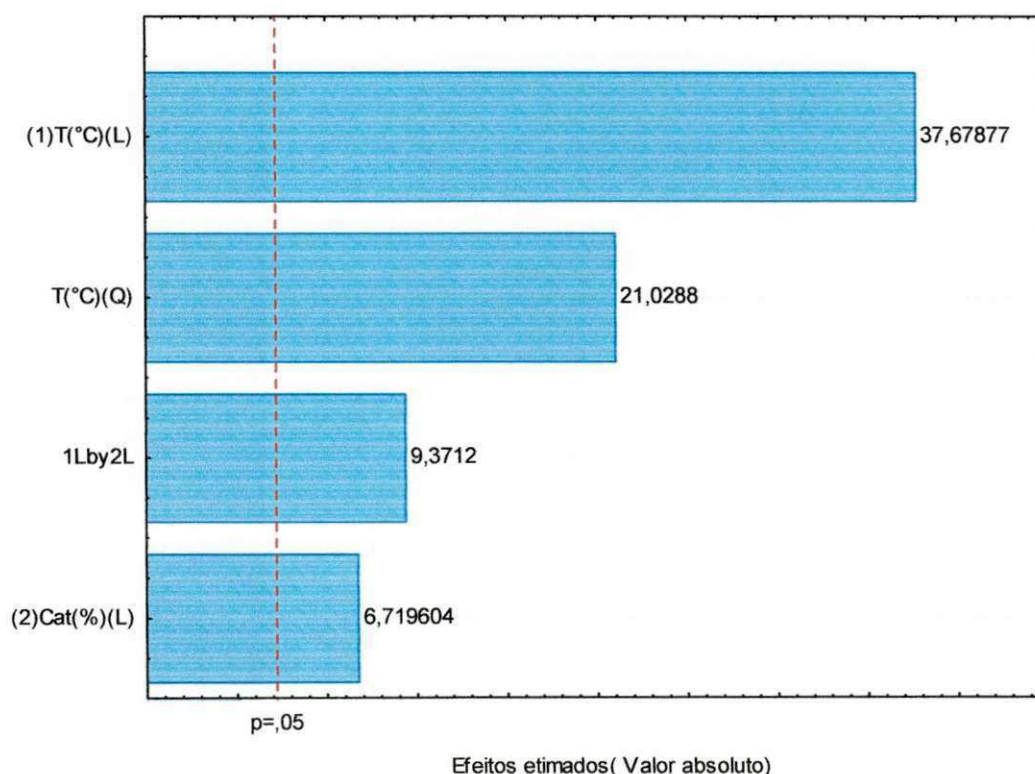


Figura. 4.14. Gráfico de Pareto para C₀ na reação de transesterificação do biodiesel.

Fonte: Dados do Experimento.

O modelo codificado obtido pela regressão que relaciona a C₀ na reação de transesterificação do biodiesel de soja com temperatura e percentual de catalisador, descrito na equação 3.3. Os valores em **negrito** na equação 4.1 correspondem aos valores significativos para calculo da conversão.

$$C_0 = \mathbf{15,423} - \mathbf{12,929T} - \mathbf{8,669T^2} - \mathbf{2,299C} - 0,051C^2 - \mathbf{4,525TC} \quad (\text{Eq. 4.1})$$

Em que:

C_o – percentual de conversão (%);

T- Temperatura (°C);

C – percentual do catalisador;

TC – interação catalisador X temperatura.

No modelo em estudo obteve-se um valor de R^2 igual a 0,939, ou seja, 93,9% das variações nos resultados obtidos podem ser explicado pelo modelo empírico para a C_o no processo de conversão em ésteres etílicos.

De acordo com Barros Neto; Scarmínio; Bruns (2001) na análise de variância de um modelo uma parte da variação total das observações em torno da média é descrita pela equação de regressão, enquanto o restante faz parte dos resíduos; assim, quanto maior for a fração descrita pela regressão, ou melhor, quanto mais próximo de 1 for o valor de R^2 , melhor será o ajuste do modelo aos dados observados.

O modelo apresenta regressão significativa e falta de ajuste significativo, sendo o valor de F tabelado, para o intervalo de 95%, 18 vezes inferior ao calculado de confiança, o que indica que a regressão é significativa.

Tabela 4.10 resultado da ANOVA para modelo ajustado para variação de catalisador na transesterificação do biodiesel

Fator	S.Q	G.L	M.Q	F_{calculado}	F_{tabelado}	R²
Regressão	3720,963	5	744,193	49,0018	2,68	0,939
Resíduo	242,993	16	15,187			
Falta de ajuste	218,745	3	72,915	39,091	3,41	
Erro puro	24,248	13	1,865			
Total	4042,110	21				

S.Q: Soma Quadrática; G.L: Grau de Liberdade; M.Q Média Quadrática;
% máxima variação explicável =99,4

Fonte: Dados da pesquisa.

Com relação à significância da falta de ajuste do modelo (Tabela 4.10), Barros Neto; Scarmínio; Bruns (2001) relatam que embora uma regressão seja significativa através do teste F, o modelo pode não ser preditivo, ou seja, ele pode não servir para realizar previsões a partir do modelo gerado, por cobrir uma variação pequena dos fatores estudados. Contudo, para que uma regressão seja considerada preditiva, o valor de F calculado deve ser no mínimo 4 a 5 vezes o valor do F tabelado (BOX; WETZ, 1973). Assim, essa condição é satisfeita nos resultados deste estudo.

Com o modelo quadrático válido, foi possível gerar as superfícies de respostas e as curvas de níveis que foram analisadas para definir as faixas ótimas de operação para otimização da variação de catalisador. As superfícies de respostas da curvas de nível obtidas do modelo ajustado estão representadas nas Figuras 4.15. Estas superfícies confirmam a análise dos efeitos realizada anteriormente e permite a visualização da variação da resposta para cada parâmetro estudado.

Verifica-se através das curvas de nível figura 4.15 que dentro da faixa experimental, necessitam de temperatura em torno de 180 a 220°C e percentual de catalisador de 3 a 6% para obter maiores conversões de ésteres com objetivo de aperfeiçoar o processo, deixando esta proposta para estudos futuros de trabalhas nas condições de maiores probabilidade experimentais.

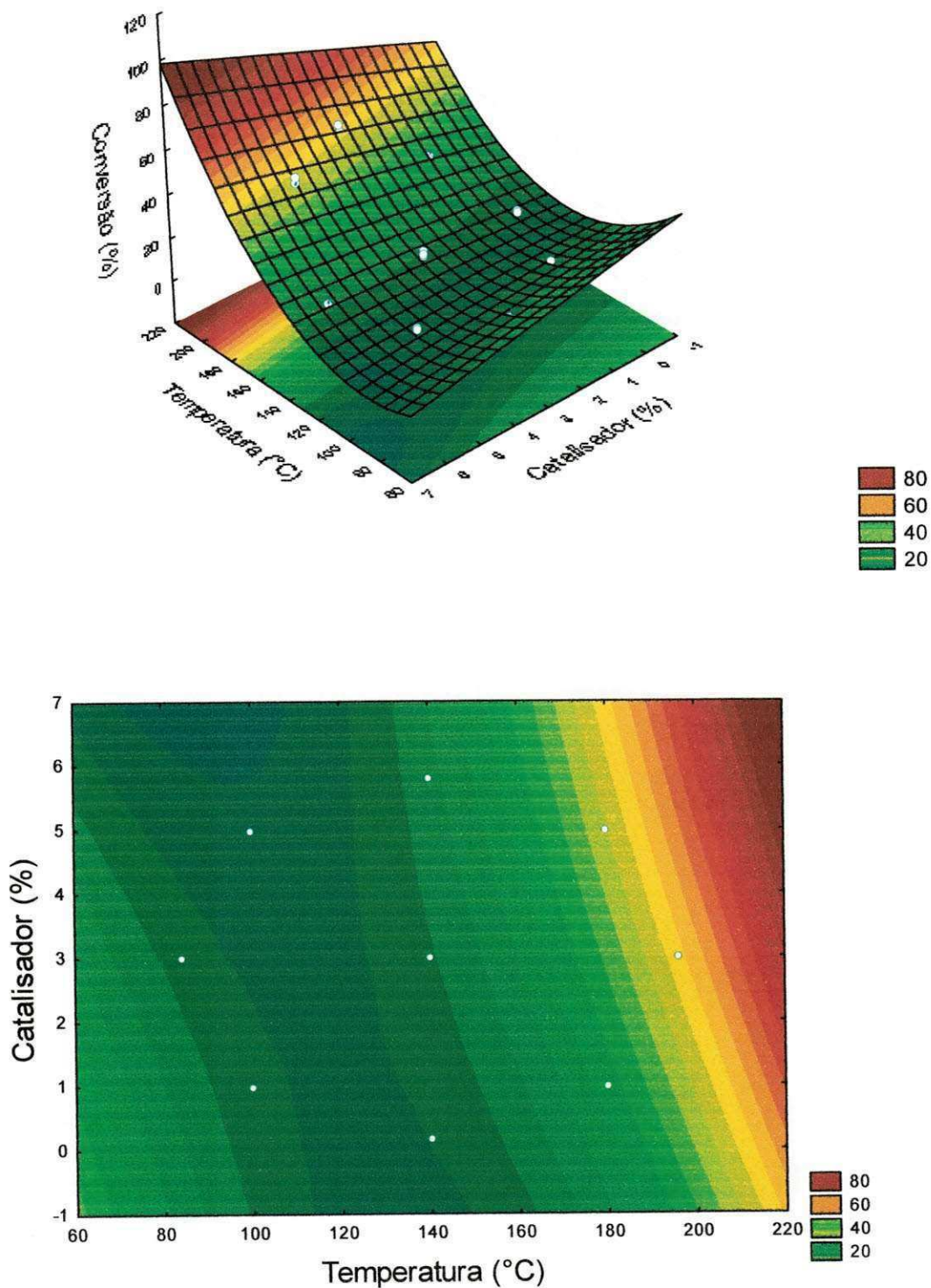


Figura 4.15 Superfície de resposta e curva de nível para variação de catalisador e temperatura.

Fonte: Dados da pesquisa.

CAPÍTULO 5 CONCLUSÕES

Observou-se que mediante a viscosidade cinemática das amostras de biodiesel aproxima-se da viscosidade do óleo, o que nos possibilita sugerir que a conversão deste óleo em ésteres etílicos foi insatisfatória, embora o óleo comercial tenha apresentado as especificações adequada para produção do biodiesel e o catalisador tenha as propriedades principais para uso na catálise. A conversão baseada nas análises cromatográficas foram baixas, sugerindo que novos catalisadores ou novas condições de reação, deverão ser otimizadas para se obter resultados mais satisfatórios.

Utilizou-se do sistema reacional 2, observou-se que o tempo de reação, concentração do catalisador e temperatura influenciaram na conversão dos ésteres etílicos.

Amostras com os melhores resultados em percentuais de conversão foram as de 5% de catalisador, à 180°C e tempo reacional de 120 minutos, e 3% de catalisador, à 196°C e tempo reacional de 120 minutos, apresentaram-se nas análises cromatográficas os maior percentual de conversão. Destaca-se que esta busca não é tão simples onde vários grupos de pesquisas estão em constantes estudos com objetivos de encontrarem catalisadores que de fato sejam econômico viáveis e eficazes na reação catalíticas, para produção do biodiesel.

Percebeu-se que o catalisador utilizado teve uma eficiência moderada nas condições reacionais utilizadas, no entanto apresentou um potencial promissor para otimização dos processos reacionais, despertando interesse em testá-los em diversas condições para a reação de transesterificação.

Observou-se mediante o planejamento experimental que houve influência da variáveis independentes (temperatura e catalisador), contribuindo positivamente com o teor de conversão dos ésteres etílicos.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como sugestão para realização de trabalhos futuros sugere-se:

1. Continuação dos estudos com catalisadores argilosos para obtenção do biodiesel.
2. Estudo da argila k-10 pilarizadas para obtenção do biodiesel
3. Estudar a impregnação de metais na argila k-10 pilarizada
4. Estudar o comportamento da argila K-10 natural como suporte para impregnação de metais
5. Realizar estudo com reação de transesterificação, utilizando a argila com os diversos tratamentos e na forma in-natura.
6. Realizar planejamento experimental que varie (menos que 1%) o percentual de catalisador com temperaturas elevadas
7. Realizar um planejamento que varie o percentual de catalisador de 3 a 5% com temperatura a 196°C
8. Realizar estudo com argila acidificada e um óleo com teor de acidez elevado.
9. Estudar outros tipos de argilas e submetê-las ao mesmo tratamento da argila k-10 para termos um referencial comparativo.
10. Avaliar o tempo de armazenamento do biodiesel obtido por este catalisador e qual o seu comportamento oxidativo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABAS-**Associação Brasileira de águas subterrânea**, www.abas.org.br, acessado em 15 de julho de 2008.

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnica, Determinação do índice de acidez, **NBR 14248**. Rio de janeiro, 2004.

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnica, Determinação do teor de água, **NBR 10710**. Rio de janeiro, 2006.

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnica, Determinação da viscosidade cinemática, **NBR 10441**. Rio de janeiro, 2007.

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnica, Determinação da densidade, **NBR 7148**. Rio de janeiro, 2006.

ALVES, A.M.: **Síntese e caracterização de híbridos inorgânicos orgânicos formados a partir da reação de silanização da vermiculita**, 2005.75f. Dissertação (Mestrado em Química)-Universidade Federal da Paraíba-JP.

ALMERINDO, G. I et.al. Transesterificação Etílica do Óleo de Soja Catalisada por Óxidos Metálicos Obtidos Através do Método de Complexação Metal-Quitosana, **XVI Encontro de Química da Região Sul (16-SBQSul)**, realizado no período de 13 a 15 de novembro de 2008.

AMARAL, Anielli Cristina Nozella do; MANDELLI, Dalmo: Argilas Pilarizadas com Catalisadores Heterogêneos na Oxidação de Hidrocarbonetos: Sistemas "Verdes" de Baixo Custos e Livres de Metais de Transição, **Anais do XIII encontro de Iniciação Científica da PUC – Campinas** realizado de 21 a 22 de outubro de 2008, acessado em 23 de dezembro de 2008, disponível em <http://www.puccamp.br/pesquisa/ic/pic2009/resumos>

ANP – Agência Nacional do Petróleo www.anp.gov.br, acessado em 18 de janeiro de 2007.

ANP – Agência Nacional do Petróleo www.anp.gov.br, acessado em 19 de janeiro de 2009.

A.O.C.S; AMERICAN OIL CHEMISTS SOCIETY; **Official and Tentative**, 3ª Ed.Chicago, 1985.

AROEIRA, G.O de P.; REZENDE, M. J. C.; PINTO, A.C; Avaliação da Atividade Catalítica de Argila em Reações de Esterificação, **31ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química**, realizado no período de 26 a 29 de maio de 2008, Águas de Lindóia - São Paulo, acessado em 23 de dezembro de 2009 disponível em <http://sec.sbq.org.br/cdrom/31ra/resumos/T1418-1.pdf>

ASSIS, M. P. et al. Transesterificação do óleo de soja para a produção de biodiesel utilizando catalisadores heterogêneos, **29ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química**, realizado no período de 19 a 22 de maio de 2006, Águas de Lindóia – São Paulo, acessado em 03 de outubro de 2009, disponível em . <http://www.sbq.org.br/29ra/>

BARROS NETO, G; SCARMIO, I.S; BRUNS, R.E. **Planejamento e otimização de experimentos**.Campinas:Editora da Unicamp,1995.299p.

BARROS NETO, B.; Scarmínio, I.S.; Bruns, R.E. **Como fazer experimentos-pesquisas e desenvolvimento na ciência e na indústria**. Campinas: Unicamp. 2001. 401p.

BIODIESEL NO MUNDO, acessado em 04 de novembro de 2005, disponível em <http://www.biodieselbr.com/biodiesel/mundo/biodiesel-no-mundo.htm>

BIODIESEL, acessado em 15 de dezembro de 2008, disponível em <http://www.cienam.ufba.br/pg/segundo/apresenta%E7%F5es%20-%20Recombio%202/N%FABia%20Recombio%202.pdf>(maria antonieta anp)

BIOCOMBUSTÍVEL, acessado em 05 de janeiro de 2009, disponível em <http://energiarenovavel.org/index.php/Biocombustiveis.html/petrobras>

BIODIESEL, acessado dia 11 de novembro de 2007, disponível em <http://www.br.com.br/portalbr/calandra.nsf>.

BOCCARDO, R. C. Biodiesel – aspectos gerais. Periódico **Tchê Química**, vol.2, N°3, 2005.

BOCCARDO, R.C.; **Panorama atual do biodiesel**, Curitiba, CEFET-PR, 2004. Monografia de especialização.

BOX,G.E.P; HUNTER,W.G; HUNTER,J.S. Statistics for experimenters: na introductions to design, data analysis and model buiding, **New York: Wiley & Sons Inc.** 1978,653p.

BRASIL, medida provisória n.º214 de 13.09.2004 de 26 de outubro de 1999, altera dispositivos das Leis nos 9.478, de 6 de agosto de 1997, e 9.847, de 26 de outubro de 1999 (ANEXO A).Acessado em 04 de abril de 2008, disponível em <http://www.biodieselbr.com/noticias/biodiesel/medida-provisoria-n-214-07-12-04>.

BRITO Otavio, Biocombustível: questão energética, social e ambiental, **Tchê Química**, vol.2, nª. 1, 2002

CARRERA, Ana. M. Morales et al. Argilas Bentoníticas da Península de Santa Elena, Equador: Pilarização, Ativação ácida e seu uso como descolorante de Óleo de Soja. **Química Nova**, Vol. 32, No. 9, p.2287-2293, 2009.

CATALISADORES, acessado em 15 de janeiro de 2008, disponível em http://www1.capes.gov.br/estudos/dados/2004/31001017/004/2004_004_31001017006P6_ProjPesq.pdf

CATALISADOR, acessado em 30 de dezembro de 2008, disponível em <http://pt.wikipedia.org/wiki/Catalisador> e <http://www.corol.com.br/curi2.htm>

CANDEIAS, R. A.; **Biodiesel de soja: síntese, degradação e misturas binárias**, 2008.132f. Tese (Doutorado em Química Orgânica) - Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa.

CICLO CARBONO, acessado em 19 de janeiro de 2009, disponível em biodieselbr/ciclocarbono/noticias

CRONOGRAMA, acessado em 29 de dezembro de 2009, disponível em <http://brasilbio.blogspot.com>.

CROMATOGRAFIA, acessado em 29 de dezembro de 2009, disponível em <http://pt.wikipedia.org/wiki/Cromatografia>

CROMATOGRAFIA, acessado em 29 de dezembro de 2009, disponível em http://www.pucrs.br/quimica/professores/arigony/cromatografia_FINAL/cg.htm

CULTIVO, acessado em 23 de outubro de 2008, disponível em http://www.coodetec.com.br/php/detalhes_cultivar.php.

DANTAS, Manoel. Barbosa et al. Characterization and Kinetic compensation effect of corn biodiesel. **Journal of thermal analysis and calorimetry**, 87:847, 2007.

ENERGIA RENOVÁVEL, acessado em 08 de fevereiro de 2007, disponível em <http://www.biodieselbr.com/noticias>.

ENERGIA LIMPA, disponível em <http://www.biodieselbr.com/noticias/em-foco/energia-limp>, acessado em 12 de janeiro de 2009.

ESPECIFICAÇÕES PARA COMBUSTÍVEIS, acessado em 28 de janeiro de 2009, disponível em <http://www.demec.ufmg.br/disciplinas/ema003/liquidos/diesel>

ESPECIFICAÇÕES PARA ÓLEO DE SOJA, portaria nº 795, de 15 de dezembro de 1993. O Ministro de Estado da Agricultura, do Abastecimento e da Reforma Agrária, no uso das atribuições que lhe confere o artigo 87, Parágrafo único, II, da Constituição da República, tendo em vista o disposto na Lei nº 6.305, de 15 de dezembro de 1978, (Anexo A), acessado em 11 de janeiro de 2010, disponível em http://www.engetecno.com.br/port/legislacao/geral_oleo_soja.htm

FAÇANHA, Cristiane – Painel Ciência & Cultura, Disponível em:
<http://www.ipef.br/tecprodutos/biocombustivel>, acessado em maio de 2004.

FAGUNDES, F.P. et .al. Quantificação dos ésteres metílicos produzidos via metanólise do óleo de mamona, acessado em 10 de fevereiro de 2010, disponível em <HTTP://www.biodieselbr.gov.br/congresso2007/painel>

FERNANDO, S.; **HANNA**, M.; Comparison of Viscosity Charecteristic 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.

FERREIRA, A.B.B.; **SILVA**, A.M.; **COSTA**, R.L.; **CERVO**, R.F.C.; Investigação na Bromação de Difenil-Etano Empregando Catalisadores à Base de Argilas, Montmorilonita K10 e Clayzic. **Anais da 57ª Reunião Anual da SBPC** - Fortaleza, CE - Julho/2005.

GUERRA, D. L.et.al. Influência da Razão Al/argila no Processo de Pilarização de Esmectita, **Cerâmica** v.52 n.323 São Paulo jul./set. 2006, acessado em 07 de janeiro de 2010, disponível em <http://www.scielo.br/scielo>.

LEISMANN, Edison Luiz, - BIODIESEL, disponível em <http://www.artigos.com/artigos/economia/biodiesel-234/artigo>, acesso em agosto de 2004.

LIMA, P. C. R. Biodiesel: **A importância da rota etílica** IN: Um novo Combustível para o Brasil, Camara Legislativa dos Deputados. Direito Internacional Público, Relações Internacionais, BRASÍLIA-DF, p.7, 14,17. 2003.

LIMA, L.N.; **Obtenção de Biodiesel a partir da Mistura dos Óleos de Milho e Algodão Usando Catalisador Homogêneo e Heterogêneo**, 2008.107f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química)-Universidade Federal de Campina Grande-Campina Grande.

LOURENÇO, Leandro Maranghetti, Biodiesel, acessado em 02 de outubro de 2008 disponível em <http://en.wikipedia.org/wiki/Biodiesel>

LUNA, F.J.; SCHUCHARDT, Ulf.; An introduction to pillared clays. **Química Nova**. v 22, n. 1, pp. 104-109, 1999.

MARIA, Teresa M. R. et al. Argilas como catalisadores verdes na esterificação do colesterol. Caracterização espectroscópica e identificação de polimorfos por métodos de análise térmica. Uma proposta laboratorial interdisciplinar para o 1º ciclo universitário. **Química Nova**, Vol. 32, No. 8, 2009, disponível em <http://www.scielo.br/scielo.php>, 23 de dezembro de 2009

MARTINS, Alice Branquinho, et.al Desenvolvimento de argilas bentoníticas organofilizadas para uso em fluidos não aquoso de baixo conteúdo aromático. 4ª PDPETRO, realizado em Campinas, SP no período de 21-24 de Outubro de 2007.

MARTINS, P.C.; **Quitosona como catalisador na transesterificação do óleo de soja na produção do biodiesel**. 2008. 63f Dissertação (Mestrado em Química Inorgânica) –Universidade de Brasília- Instituto de Química, Brasília-DF.

MEDINA, B. M. O; Biocombustíveis. Disponível em [http:// www.biologo.com.br](http://www.biologo.com.br), 20 de janeiro de 2005.

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

MELO, James. C. et.al. Cinética da Transesterificação do Óleo de Algodão para a Produção de Biodiesel, acessado em 10 de fevereiro de 2010, disponível em <http://www.biodieselbr.gov.br/congresso2007/painel> 15

MERCADO, acessado em dezembro de 2008, disponível em www.aboissa.com.br.

MOTOR DIESEL, acessado em novembro de 2006, disponível em <http://www.biodieselbr.com/biodiesel/motor-diesel>.

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

NETO, Érico Teixeira; NETO, Ângela Albuquerque Teixeira; **Modificação química de argilas: desafios científicos e tecnológicos para obtenção de novos produtos com maior valor agregado**. **Química Nova**, Vol. 32, No. 3, p.809-817, 2009

ÓLEO DE SOJA, disponível em <http://www.wikipedia.com.br>, acessado em 13 de novembro de 2007.

OLIVEIRA, C.H.; PINTO, A. C.; RIBEIRO, N. M.; **Efeito de Microondas na Estrutura Cristalina e na Atividade Catalítica de Argilas**, **Química Nova**, Vol. 31, No. 3, 562-568, 2008.

PARENTE, E.J. S; **Biodiesel: uma aventura tecnológica num país engraçado**, Tecbio, Fortaleza,CE. 2003.p.9-15.

PINTO, A.C.; **Efeito da Microondas na Estrutura Cristalina e na Atividade Catalítica de Argilas**, **Química Nova**, v.31, nº3, p.562-568, 2008.

PONTO DE FLUIDEZ, acessado em 28 de janeiro de 2009, disponível em www.wikipedia.com.br

RAMOS, Luiz Pereira, **A qualidade da matéria – prima para o biodiesel**, acessado em 14 de novembro de 2008, disponível em <http://www.biodieselbr.com/colunistas/ramos/qualidade-materia-prima-producao-biodiesel-2.htm>

RAMOS, L. P.; SILVA, F. R.; NAKAGAKI, S.: **Investigação da Atividade Catalítica do Óxido de Bismuto em Reações de Transesterificação e Esterificação Metílica**, **2ª Simpósio nacional de Biocombustíveis-Biocom**, realizado no período de 16 a 17 de abril de 2009

REZENDE, M. J. C; FARIAS, R.C.M.; OLIVEIRA, C. H.; PINTO, A. C.; **Avaliação de catalisadores a base de argila na produção de biodiesel**, **3º Congresso**

Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, realizado no período de 2 a 5 de outubro de 2005, em Salvador

REZENDE, M. J. C; **Uso de argilas brasileiras como catalisadores na produção de biodiesel**, 2006. 139f. Tese (Doutorado em Ciências) – Universidade Federal do Rio de Janeiro – Instituto de Química

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

RODRIGUES, M. G. F.; SILVA. M. L. P; SILVA, M. G.C da; **Caracterização da Argila Bentonítica para Utilização na Remoção de Chumbo em Efluentes Sintéticos**, *Cerâmica* 52, p.190 a 196, 2004.

RODRIGUES, M. G. F.; PEREIRA. K. R. O; VALENZUELA-DIAZ, F. R; **Obtenção e Caracterização de Materiais Argilosos Quimicamente Ativado para Utilização em Catalise**, *Cerâmica* 52, p.260 a 623, 2006, acessado em 23 de dezembro de 2009, disponível em <http://www.scielo.br/pdf/ce/v52n324/07.pdf>.

ROSSA, V.; SPAZZINI, S. T.; SCHWANKE, A. J.; PENHA, F.G.; PERGHER, S. B. C.; **Pilarização de Argilas Montmorillonitas Comerciais, 30ª Reunião Anual Brasileira de Química**, 2007.

SANTOS, Pécio Souza, IN: **Argilas. Ciências e Tecnologia de Argilas** vol. 1, 2ªed. Edgard Bucher Ltda, 1975, c.1, p. 1-10.

SANTOS, Pécio Souza, IN: **Argilas. Ciências e Tecnologia de Argilas**, vol. 2, 2ªed. Edgard Bucher Ltda, 1978, p.

SANTOS, Pécio Souza, IN: **Identificação de argilas. Ciências e Tecnologia de Argilas** vol. 3, 2ªed. Edgard Bucher Ltda, 1992, c.34, p.. 955-974

SANTOS, P.S.; COELHO, A.C.V.; SANTOS, H.S.; **Argilas Especiais: Argilas Quimicamente Modificadas – Uma Revisão**, *Química Nova*, Vol. 30, No. 5, 1282-1294, 2007.

SANTOS, J. R. J: **Biodiesel de babaçu: Planejamento Fatorial, Misturas binárias e Avaliação Térmica**, 2008. 116f. Tese (Doutorado em Química)- Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa.

SEMENTES, disponível em <http://www.aboissa.com.br>, acessado em 12 de agosto de 2008.

SILVA, C.L.M. **Obtenção dos ésteres etílicos a partir da transesterificação do óleo de andiroba com etanol** 2005.73f Dissertação (Mestrado em Química)-Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP - São Paulo-SP.

SILVA, F. C.; FERREIRA, V.F.; SOUZA, M.C.B.V.; Adaptação de forno de micro-ondas doméstico para realizações de reações de transesterificação sob refluxo e catálise por argilas, **Química Nova**, v.29, p.376-380, 2006.

SILVA, A. 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, A. A; **Novos catalisadores a base de argilas para a produção do Biodiesel** 2008. 186f. Tese (Doutorado em Engenharia de Processos) – Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande.

SILVA, Ivo da. et.al. Transesterificação de Óleo de Soja a Biodiesel Utilizando Catalisador Básico Sólido, acessado em 10 de fevereiro de 2010, disponível em [http://www.biodieselbr.gov.br/congresso2007/painel 15](http://www.biodieselbr.gov.br/congresso2007/painel%2015)

SOUZA FILHO, **A Termoquímica da Interação de Piridina com Argila Modificada Quimicamente**, 1998. '89f Dissertação (Mestrado em Química)- Universidade Estadual de campinas, Instituto de Química, São Paulo, acessado em 04 de janeiro de 2010, disponível em: <http://biq.iqm.unicamp.br/arquivos/teses/ficha35241.htm>

TAVARES, L.C.; **Síntese e Investigação da Atividade Biológica da Pirazóis Funcionalizados**, 2006. 151f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, Rio Grande do Sul.

TITO, Gilvanise Alves. et.al. Isotermas de Adsorção de Cobre por Bentonita, **Revista Caatinga** — ISSN 0100-316X, v.21, nº3, p.16-21, 2008

<http://www.br.com.br/portalbr/calandra.nsf>, acessado dia 11 de novembro de 2008.

http://tc.ciadocha.com/noticia_detalhe.asp?cod=1436&i=1, acessado em 24 de maio de 2008.

<http://www.cnpso.embrapa.br/pergun>, acessado em 19 de setembro de 2008.

<http://www.ufpel.tche.br/iqg/wwverde/html/Ind%FAstria.htm>, acessado em 19 de setembro de 2008.

http://www.universia.com.br/html/noticia/noticia_clipping_bjfb.htm, acessado em 04 de fevereiro de 2007

http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid, acessado em 04 de fevereiro de 2007.

<http://www.iqm.unicamp.br/site>, acessado em 10 dezembro de 2008.

ANEXOS

ANEXO A

Lei 9.478

Resolução ANP Nº 2

Resolução ANP Nº 7

Resolução ANP nº 2

RESOLUÇÃO ANP Nº 2, DE 29.1.2008 - DOU 30.1.2008

O DIRETOR-GERAL da AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS – ANP, no uso de suas atribuições, com base nas disposições da Lei nº 9.478, de 6 de agosto de 1997 e na Resolução de Diretoria nº 45, de 23 de janeiro de 2008, Considerando a importância de estimular e consolidar o uso dos biocombustíveis no território nacional;

Considerando que os combustíveis renováveis são geralmente utilizados em misturas com combustíveis de origem fóssil;

Considerando a necessidade de estabelecer regras para os interessados envolvidos no uso específico do biodiesel e de suas misturas com o óleo diesel, em teores diversos do autorizado em legislação;

Considerando a necessidade de regulamentação para os casos previstos no Decreto nº 5.448/2005, resolve:

Art. 1º Fica sujeita à autorização prévia da ANP a utilização de biodiesel, B100, e de suas misturas com óleo diesel, em teores diversos do autorizado pela legislação vigente, destinados ao uso específico.

§ 1º A autorização para uso específico, de que trata esta Resolução, poderá ser concedida após a conclusão do prazo para uso experimental, de acordo com a Resolução ANP nº 18, de 22.06.2007 ou regulamentação superveniente que venha a substituí-la, com o mesmo combustível.

§ 2º O uso específico de mistura B3 a B5 poderá ser autorizado sem necessidade de prévio uso experimental, a que se refere a Resolução ANP nº 18, de 22.06.2007.

§ 3º Fica dispensado o uso experimental (Resolução ANP nº 18, de 22.06.2007) no caso de misturas com teores de biodiesel superiores a B5, em que a empresa fabricante do motor apresente documento oficial de declaração concedendo a garantia do uso, podendo ser condicionado o prazo da autorização ao da garantia.

Art. 2º Para fins desta Resolução, ficam estabelecidas as seguintes definições:

I – uso específico: corresponde à utilização, em caráter experimental – porém sem a submissão à disciplina da Resolução ANP nº 18, de 22.06.2007 ou regulamento que venha a substituí-la – de biodiesel, B100, ou de sua mistura com óleo diesel, em teor diverso do autorizado por legislação, em frota cativa ou equipamento industrial locado em seu estabelecimento;

II – frota cativa: é a quantidade de veículos pertencentes ou a serviço de uma pessoa jurídica.

Art. 3º As solicitações de autorização de que trata a presente Resolução deverão ser encaminhadas à ANP contendo as informações individualizadas por usuário e por tipo de combustível, acompanhadas dos seguintes documentos: I – documento original, firmado pelo solicitante, detalhando o produto, o consumo mensal previsto, a frota veicular ou equipamento industrial, com a devida identificação solicitada pela ANP. No caso de veículo rodoviário, a identificação deverá ser por meio dos modelos e números das placas ou chassis;

II – licença ou parecer favorável relativo ao uso do produto ou documento que ateste, expressamente, a dispensa deste tipo de pronunciamento, emitido pelo órgão ambiental competente;

III – declaração de responsabilidade pelo uso do produto, conforme consta no ANEXO I, firmada pelo solicitante e pelo proprietário do veículo ou equipamento industrial que operará com o produto, quando for o caso;

IV – documento que comprove a legitimidade do subscritor dos documentos requeridos nos incisos I e III, para assumir responsabilidade pela autorização.

§ 1º Trata-se de condição mínima para a avaliação da concessão de autorização, a apresentação à ANP de relatórios referentes ao uso experimental, a que se refere a Resolução ANP nº 18, de 22.06.2007 ou regulamentação que venha a substituí-la, se previamente realizado.

§ 2º A aquisição do combustível autorizado deverá ser obrigatoriamente de:

I – produtor de biodiesel, refinaria ou distribuidor, autorizado pela ANP, quando se tratar de B100;

II – refinaria, distribuidor ou transportador-revendedor-retalhista, autorizado pela ANP, no caso deste último adquirir mistura já formulada, quando se tratar de aquisição de mistura de óleo diesel e biodiesel.

Art. 4º O solicitante, de acordo com o disposto nesta Resolução, deverá apresentar à ANP relatórios contendo, no mínimo, o perfil de consumo e o histórico de manutenções.

Parágrafo único. Os relatórios previstos no caput deste artigo deverão ser apresentados, semestralmente, a partir da data de publicação da autorização.

Art. 5º Nenhuma alteração nas condições de uso, correspondentes às informações prestadas no momento do pedido e, portanto, condicionantes da autorização conferida, poderá efetivar-se sem o prévio conhecimento e permissão expressa da ANP.

Art. 6º O produtor de biodiesel que fornecer B100 para destinação de uso específico, nas condições estabelecidas na presente resolução, deverá manter sob sua guarda, por um período mínimo de 1 ano a contar da data de comercialização do produto, o documento fiscal de venda, com a descrição e a quantidade do produto fornecido, bem como a identificação do agente comprador, devendo, também, caso solicitado, apresentar a documentação pertinente à ANP.

Art. 7º A ANP poderá, a qualquer tempo, submeter o solicitante à inspeção técnica, a 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 dos usos de que trata esta Resolução.

§ 1º O solicitante ficará obrigado a apresentar documentação comprobatória da atividade autorizada por meio desta Resolução, caso seja solicitado.

§ 2º O solicitante deverá guardar por um prazo mínimo de 1 (um) ano, a contar da data da comercialização do produto, as notas fiscais correspondentes a sua aquisição para uso específico.

Art. 8º A autorização de que trata esta Resolução será concedida em caráter precário e será revogada, a qualquer tempo, mediante declaração expressa da ANP, quando ocorrer um ou mais casos previstos a seguir:

I – Comprovação, em processo administrativo, com garantia do contraditório e da ampla defesa:

a) de que o combustível adquirido para uso específico teve destinação diversa da autorizada; ou

b) de que as condições praticadas no uso específico estão em desacordo com àquelas autorizadas.

II – Inadimplência no envio dos relatórios previstos no art. 4º, respeitados os prazos estabelecidos, ou de qualquer justificativa para os atrasos, a serem avaliadas pela ANP.

III – Requerimento do agente autorizado.

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, 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 alterado o § 2º do art. 1º da Resolução ANP nº 8, de 6 de março de 2007, que passa a vigorar com a seguinte redação:

"§ 2º Fica vedada a aquisição e a comercialização, por TRR, de:

i) gás liqüefeito de petróleo (GLP);

ii) gasolinas automotivas;

iii) álcool etílico combustível para fins automotivos;

iv) biodiesel;

v) mistura biodiesel/óleo diesel não especificada ou não autorizada pela ANP;

vi) combustíveis de aviação; e

vii) "gás natural e gás natural veicular, comprimido e liquefeito."

Art. 12. Esta Resolução entra em vigor na data de sua publicação

Resolução Nº 7/2008

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 próprio do produtor ou contratado, os quais deverão ser cadastrados pela ANP conforme Resolução ANP nº 31 de 21 de outubro de 2008.

(Nota)

§ 5º (Revogado).

(Nota)

§ 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 B

Regulamento Técnico N° 1/2008

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 15342	Biodiesel – Determinação de monoglicerídeos, diglicerídeos e ésteres totais em biodiesel de mamona por cromatografia em fase gasosa
NBR 15343	Biodiesel – Determinação da concentração de metanol e/ou etanol por cromatografia gasosa
NBR 15344	Biodiesel – Determinação de glicerina total e do teor de 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	Total Sulfur in Light Hydrocarbons, Motor Fuels and Oils by Ultraviolet

D5453	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	-	EN

			15555 15553 15556		14108 EN 14109 EN 14538
Cálcio + Magnésio, máx.	mg/kg	5	15553 15556	-	EN 14538
Fósforo, máx.	mg/kg	10	15553	4951	EN 14107
Corrosividade ao cobre, 3h a 50 °C, máx.	-	1	14359	130	EN ISO 2160
Número de Cetano (7)	-	Anotar	-	613 6890 (8)	EN ISO 5165
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx.	°C	19 (9)	14747	6371	EN 116
Índice de acidez, máx.	mg KOH/g	0,50	14448 -	664 -	- EN 14104 (10)
Glicerol livre, máx.	% massa	0,02	15341 (5) - -	6584 (10) - -	- EN 14105 (10) EN 14106 (10)
Glicerol total, máx.	% massa	0,25	15344 (5) -	6584 (10) -	- EN 14105 (10)
Mono, di, triacilglicerol (7)	% massa	Anotar	15342 (5) 15344 (5)	6584 (10)	- - EN 14105 (10)
Metanol ou Etanol, máx.	% massa	0,20	15343	-	EN 14110
Índice de lodo (7)	g/100g	Anotar	-	-	EN 14111
Estabilidade à oxidação a 110°C, mín.(2)	h	6	-	-	EN 14112 (10)

Nota:

(1) LII – Límpido e isento de impurezas com anotação da temperatura de ensaio.

(2) O limite indicado deve ser atendido na certificação do biodiesel pelo produtor ou importador.

(3) Quando a análise de ponto de fulgor resultar em valor superior a 130°C, fica dispensada a análise de teor de metanol ou etanol.

(4) O método ABNT NBR 15342 poderá ser utilizado para amostra oriunda de gordura animal.

(5) Para biodiesel oriundo de duas ou mais matérias-primas distintas das quais uma consiste de óleo de mamona:

a) teor de ésteres, mono-, diacilgliceróis: método ABNT NBR 15342;

b) glicerol livre: método ABNT NBR 15341;

c) glicerol total, triacilgliceróis: método ABNT NBR 15344;

d) metanol e/ou etanol: método ABNT NBR 15343.

(6) O resíduo deve ser avaliado em 100% da amostra.

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

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

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

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