



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

EFEITO DAS VARIÁVEIS OPERACIONAIS NA
TRANSESTERIFICAÇÃO METÍLICA E ETÍLICA DO ÓLEO DE SOJA

KAREN ARAÚJO BORGES

Uberlândia-MG

2011



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**EFEITO DAS VARIÁVEIS OPERACIONAIS NA
TRANSESTERIFICAÇÃO METÍLICA E ETÍLICA DO ÓLEO DE SOJA**

KAREN ARAÚJO BORGES

Dissertação apresentada ao Instituto de
Química da Universidade Federal de Uberlândia,
como parte dos requisitos para a obtenção do título
de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Manuel
Gonzalo Hernández-Terrones

Uberlândia- MG

2011



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
Instituto de Química
Programa de Pós Graduação em Química – MESTRADO
E-mail: cpqquimica@ufu.br - Fone: 3239-4385

ALUNO(A): KAREN ARAÚJO BORGES

NÚMERO DE MATRÍCULA: 10922QMI011

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: QUÍMICA

PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA: NÍVEL MESTRADO

TÍTULO DA DISSERTAÇÃO:

***“Efeito das variáveis operacionais na transesterificação
metílica e etílica do óleo de soja”***

ORIENTADOR(A):

PROF. DR. MANUEL GONZALO HERNÁNDEZ-TERRONES

A Dissertação foi **APROVADA** em apresentação pública realizada no Auditório A do Bloco 5O, no Campus Santa Mônica, no dia 5 de agosto de 2011, às 15h00 horas, tendo como Banca Examinadora:

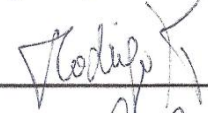
NOME:

ASSINATURA:

Prof. Dr. Manuel Gonzalo Hernández-Terrones
(IQUFU)

Prof. Dr. Rodrigo Alejandro Abarza Muñoz
(IQUFU)

Prof. Dr. Luciano de Almeida Pereira
(UFMG)


Uberlândia, 5 de agosto de 2011.

AGRADECIMENTOS

A Deus, que me acompanha e protege em todos os momentos de minha vida e que eu recorro nos momentos de dificuldade e sempre encontro amparo.

Aos meus pais que nunca mediram esforços para me ajudar, me dando sempre forças, conselhos, amor, dedicação, incentivo e carinho em todas as horas. Devo a eles o que sou hoje.

Aos meus queridos irmãos pelo amor e amizade em todos os momentos.

Aos meus avós pelos ensinamentos de vida e carinho.

Ao meu namorado por todo seu amor, apoio, carinho, compreensão e paciência durante todo o tempo.

Aos Profs. Drs. Manuel Gonzalo Hernandez Terrones e Douglas Queiroz Santos pela orientação que com amizade, simplicidade e carisma tornou a realização deste trabalho mais fácil e prazerosa.

A todos os amigos dos Laboratórios de biodiesel e de fotoquímica, pela amizade, conselhos, carinho e ajuda em todos os momentos que precisei.

Ao Prof.Dr. Antônio Eduardo da Hora Machado, pelo acolhimento em seu laboratório, pela bolsa concedida, por sua paciência e contribuição para que eu realizasse este trabalho.

À USINA BURITI-Pedra Agroindustrial S/A pela doação do álcool etílico para realização dos processos de obtenção de biodiesel.

Enfim, a todos aqueles que de algum modo contribuíram para a realização deste trabalho direta ou indiretamente.

Sumário

1. INTRODUÇÃO:	1
1.1- Energias não-renováveis	1
1.1.1- Carvão Mineral	1
1.1.2- Gás Natural (GN)	2
1.1.3- Petróleo e Derivados	2
1.1.3.1- O Cenário mundial das reservas petrolíferas	3
1.1.4- O Impacto da geração de energia	5
1.2- Energias Renováveis	8
1.2.1- Transesterificação	10
1.2.2- Esterificação	14
1.2.3- Craqueamento	14
1.2.4- Histórico do biodiesel	17
1.2.5- Matérias primas	19
1.2.5.1- Soja	25
1.2.6- Produção e otimização de biodiesel	29
1.2.7- Propriedades e Especificações	31
1.2.8- Metanol x Etanol	33
2. OBJETIVOS:	34
Objetivo geral	34
Objetivos específicos	34
3. PARTE EXPERIMENTAL:	35
3.1 - Reagentes	35
3.2- Equipamentos	36
3.3- Caracterização do óleo e do biodiesel	36
3.3.1- Índice de refração a 40 ⁰ C	37
3.3.2- Índice de saponificação	37
3.3.3- Índice de acidez	38
3.3.4- Índice de Umidade	39
3.3.5- Massa específica a 20 ⁰ C	40
3.3.6- Viscosidade Cinemática a 40 ⁰ C	41
3.3.7- Estabilidade Oxidativa	42
3.3.8- Resíduo de Carbono	43
3.4- Transesterificação do óleo de soja	43
3.4.1- Planejamento experimental para a transesterificação etílica do óleo de soja usando como catalisadores NaOH e KOH	45
3.4.2- Planejamento Experimental para a transesterificação etílica do óleo de soja usando como catalisadores KOH e etóxido de potássio	46
3.4.3- Planejamento Experimental para a transesterificação metílica do óleo de soja usando como catalisadores NaOH e KOH	47

3.4.4-	Planejamento Experimental para a transesterificação metílica do óleo de soja usando como catalisadores KOH e metóxido de potássio.....	48
4.	RESULTADOS E DISCUSSÕES:.....	48
4.1-	Caracterização físico-química do óleo.....	48
4.2-	Planejamento experimental.....	50
4.2.1-	Otimização da rota etílica utilizando KOH e NaOH como catalisadores	50
4.2.2-	Otimização da rota etílica do óleo de soja utilizando KOH e etóxido de potássio (EtOK) como catalisadores.....	55
4.2.3-	Otimização da rota metílica utilizando KOH e NaOH como catalisadores	59
4.2.4-	Otimização da rota metílica utilizando KOH e metóxido de potássio (MetOK) como catalisadores	62
4.3-	Análise geral dos planejamentos experimentais da transesterificação do óleo de soja	65
4.4-	Caracterizações físico-químicas dos biodieseis obtidos nas condições otimizadas ...	67
5.	CONCLUSÕES	71
6.	REFERÊNCIAS	72

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Composição em ácidos graxos do óleo de Soja (fonte: Anvisa).....	27
Tabela 2: Principais falhas nos motores a Diesel(CANDEIA, 2008)	33
Tabela 3: Reagentes utilizados.....	35
Tabela 4: Equipamentos utilizados	36
Tabela 5: Composição de ácidos graxos no óleo de soja.....	44
Tabela 6: Valores usados em cada nível das variáveis estudadas na transesterificação etílica do óleo de soja no planejamento experimental	46
Tabela 7: Valores usados em cada nível das variáveis estudadas na transesterificação etílica do óleo de soja no planejamento experimental.	47
Tabela 8: Valores usados em cada nível das variáveis estudadas na transesterificação metílica do óleo de soja no planejamento experimental.	47
Tabela 9: Valores usados em cada nível das variáveis estudadas na transesterificação metílica do óleo de soja no planejamento experimental.	48
Tabela 10: Algumas propriedades físico-químicas do óleo de soja.....	49
Tabela 11: Planejamento experimental da transesterificação etílica do óleo de soja empregando KOH e NaOH como catalisadores	51
Tabela 12: Melhor condição experimental obtida do Planejamento Fatorial com óleo de soja, etanol, KOH e NaOH.	54
Tabela 13: Planejamento experimental da transesterificação etílica do óleo de soja empregando KOH e etóxido de Potássio (EtOK) como catalisadores	55
Tabela 14: Melhor condição experimental obtida do Planejamento Fatorial com óleo de soja, etanol, KOH e Etóxido de Potássio.....	58
Tabela 15: Planejamento experimental da transesterificação metílica do óleo de soja empregando KOH e NaOH como catalisadores.	59
Tabela 16: Melhor condição experimental obtida do Planejamento Fatorial com óleo de soja, metanol, KOH e NaOH.....	61
Tabela 17: Matriz do planejamento fatorial para o óleo de soja utilizando Metanol como solvente, KOH e Metóxido de Potássio (MetOK) como catalisadores.....	62
Tabela 18: Melhor condição reacional para o processo de transesterificação metílica do óleo de soja quando comparou-se os catalisadores KOH e MetOK.	64

Tabela 19: Melhores condições obtidas pelos planejamentos experimentais do processo de transesterificação do óleo de soja	65
Tabela 20: Propriedades físico-químicas do biodiesel obtido na otimização descrita no item 4.2.1 (Otimização da rota etílica utilizando KOH e EtOK como catalisadores).....	67
Tabela 21: Propriedades físico-químicas do biodiesel obtido na otimização descrita no item 4.2.2 (Otimização da rota etílica utilizando KOH e NaOH como catalisadores).....	68
Tabela 22: Propriedades físico-químicas do biodiesel obtido na otimização descrita no item 4.2.3 (Otimização da rota metílica utilizando KOH e NaOH como catalisadores).....	68
Tabela 23: Propriedades físico-químicas do biodiesel obtido na otimização descrita no item 4.2.4 (Otimização da rota metílica utilizando KOH e MetOK como catalisadores).....	69

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Oferta de energia no mundo discriminada por setores – Fonte : (VICHI e MANSOR, 2009)	3
Figura 2: Reservas provadas de petróleo, segundo regiões geográficas – 31/12/2009 (bilhões barris) – Fonte: BP Statistical Review of World Energy, 2010.....	4
Figura 3: Distribuição percentual por UF das reservas provadas de petróleo no Brasil em 31/12/2009 (ANP, 2010)	5
Figura 4: Esquema do Efeito Estufa- Fonte: (SANTOS, A. G. D., 2010).....	7
Figura 5: Redução percentual da emissão de GEE pelo uso de biocombustíveis – Fonte: (SANTOS, A. G. D., 2010).....	9
Figura 6: Reação Geral de Transesterificação do Triacilglicerídeo. Fonte: (SUAREZ, 2007)	11
Figura 7: Mecanismo em etapas da reação de transesterificação. Fonte: (SUAREZ, 2007)	12
Figura 8: Reação de craqueamento de triacilglicerídeos - Fonte:(SUAREZ, 2009)	15
Figura 9: Reações que ocorrem durante o processo de craqueamento. Fonte:(SUAREZ, 2009)	16
Figura 10: A evolução dos biocombustíveis no Brasil. Fonte: (ANP, 2010)	19
Figura 11: Potencialidade brasileira na Produção Oleaginosa em cada Região - Fonte: (EMBRAPA, 2011).....	22
Figura 12: Estrutura dos principais ácidos graxos constituintes dos óleos vegetais e gordura animal.....	24
Figura 13: A soja- Fonte: (CANDEIA, 2008).	26
Figura 14: Mapa da Fronteira Agrícola Brasileira correspondente à Produção de Soja – Fonte: (CANDEIA, 2008).....	29
Figura 15: Aparelho de Karl Fischer utilizado para determinação de água nos óleos e biodieséis.....	40
Figura 16: Analisador de viscosidade automático utilizado para determinação de viscosidade do óleo e dos biodieséis.....	42

Figura 17: Esquema de funcionamento do Biodiesel Rancimat 873	43
Figura 18: Fluxograma da produção de biodiesel por transesterificação	45
Figura 19: Gráfico de Pareto obtido a partir do tratamento experimental no processo de transesterificação do óleo de soja comparando o NaOH e KOH.	52
Figura 20: Gráfico de pareto obtido do planejamento fatorial fracionário da transesterificação etílica do óleo de soja, aplicando KOH e EtOK como catalisadores.	56
Figura 21: Gráfico de Pareto obtido a partir do planejamento experimental da transesterificação metílica do óleo de soja utilizando NaOH e KOH como catalisadores.	60
Figura 22: Gráfico de pareto obtido a partir do planejamento experimental da transesterificação metílica do óleo de soja utilizando KOH e MetOK como catalisadores.	63

LISTA DE ABREVIATURAS

ANP = Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis

ASTM = American Society for Testing and Materials

ANVISA= Agência Nacional de Vigilância Sanitária

AGLs = Ácidos Graxos Livres

BP = British Petroleum

EUA = Estados Unidos da América

EtOK = Etóxido de Potássio

GN = Gás Natural

MetOK = Metóxido de Potássio

Min = Minutos

µm= Micrômetros

RPM = Rotações por minutos

SNC = Sociedade Nacional de Agricultura

RESUMO

Neste trabalho foram realizados planejamentos experimentais para obter as melhores condições reacionais do processo de transesterificação do óleo de soja.

Foram realizados dois planejamentos para a rota etílica do processo e dois para a rota metílica, as variáveis trabalhadas foram: tempo (min), velocidade de rotação (RPM), razão molar álcool:óleo, porcentagem de catalisador, tipo de catalisador; temperatura ($^{\circ}\text{C}$). Os catalisadores testados foram NaOH, KOH e etóxido de potássio para a rota etílica, e para a rota metílica foram NaOH, KOH e metóxido de potássio.

A condição em que se obteve maior rendimento para a produção de biodiesel via rota etílica foi: tempo: 60 minutos; velocidade de rotação 100 rpm; razão molar etanol:óleo: 12:1; porcentagem de catalisador: 0,2%; tipo de catalisador: etóxido de potássio; temperatura: 35 $^{\circ}\text{C}$.

A condição em que se obteve maior rendimento para a produção de biodiesel via rota metílica foi: tempo: 30 minutos; velocidade de rotação: 100 rpm; razão molar metanol:óleo: 6:1; porcentagem de catalisador: 0,2%; tipo de catalisador: KOH; temperatura: 55 $^{\circ}\text{C}$.

Os biodieseis obtidos nas melhores condições de cada planejamento foram submetidos às análises físico-químicas: índice de acidez; índice de umidade; massa específica a 20 $^{\circ}\text{C}$; viscosidade cinemática a 40 $^{\circ}\text{C}$; estabilidade oxidativa e resíduo de carbono. Os resultados obtidos estão de acordo com os valores permitidos da ANP (Resolução 07/2008), com exceção do parâmetro estabilidade oxidativa do biodiesel metílico de soja. O óleo de soja utilizado como matéria-prima para a produção de biodiesel também foi submetido a análises físico-químicas e os valores encontrados mostraram que a transesterificação desse óleo seria viável.

Palavras-Chave: transesterificação; óleo de soja; otimização; biodiesel.

ABSTRACT

In the present work was carried out experimental design for the best reaction conditions of the process of transesterification by soybean oil.

There were two plans for an ethanol process route and two for the route methyl, the variables employed were: time (min), speed (RPM), alcohol: oil molar ratio, percentage of catalyst, catalyst type, temperature ($^{\circ}\text{C}$). The catalysts tested were: NaOH, KOH and potassium ethoxide to the ethylic route and for the methylic route were: NaOH, KOH and potassium methoxide.

The condition in which was obtained the highest yield for the production of biodiesel via ethylic route was: time: 60 minutes, speed 100 rpm; ethanol: oil molar ratio: 12:1; percentage of catalyst: 0.2%; type catalyst: potassium ethoxide, temperature: 35°C .

The condition in which was obtained the highest yield for biodiesel production via methanol route was: time: 30 minutes, speed: 100 rpm, methanol: oil molar ratio: 6:1; percentage of catalyst: 0.2%; type catalyst: KOH; temperature: 55°C .

The biodiesels obtained under optimum conditions of each plan were submitted to physical-chemical properties: acid value, moisture content, density at 20°C , kinematic viscosity at 40°C , oxidative stability and carbon residue. The results are consistent with the allowable values of ANP (Resolution 07/2008), with the exception of the parameter oxidative stability of methyl biodiesel from soybeans. The soybean oil used as feedstock for biodiesel production was also subjected to physical and chemical analysis and the values showed that the transesterification of oil would be viable.

Keywords: transesterification; soybean oil; optimization; biodiesel

1. INTRODUÇÃO:

A crise do petróleo que se instaurou nas últimas décadas, aliada ao aumento da demanda por combustíveis e à crescente preocupação com o meio ambiente, preconizou a busca por fontes alternativas de energia no Brasil e no mundo (POUSA, 2007; SUAREZ e MENEGETTI, 2007). As pesquisas têm se concentrado no desenvolvimento de novos insumos básicos, de caráter renovável, para a produção de combustíveis que possam substituir os derivados de petróleo, o que coloca a biomassa em um papel de destaque, em razão da sua natureza renovável, ampla disponibilidade, biodegradabilidade e baixo custo (POUSA, 2007; SUAREZ e MENEGETTI, 2007).

Antes mesmo do diesel de petróleo, os óleos vegetais foram testados e utilizados como combustíveis nos motores do ciclo diesel. Por razões tanto econômicas quanto técnicas, estes deram lugar ao diesel de petróleo (DEMIRBAS, 2003; RINALDI, 2007). O baixo preço e a oferta dos derivados de petróleo, na época, influenciaram decisivamente na escolha pelo diesel mineral.

1.1- Energias não-renováveis

1.1.1- Carvão Mineral

O carvão mineral foi o primeiro combustível fóssil a ser usado em larga escala, e ainda ocupa uma posição de destaque no cenário mundial, sendo utilizado com mais ênfase em processos industriais (HUBER, 2008). A utilização de carvão no Brasil é praticamente restrita aos processos industriais, com grande predomínio do setor siderúrgico. Este processo exige a utilização de carvão de grau metalúrgico, que é importado em sua totalidade. Na geração de eletricidade, utiliza-se o chamado carvão vapor, produzido no país (VICHÍ e MANSOR, 2009). É considerado um “combustível sujo”, pois emite gases em uma grande proporção, mas novas técnicas de utilização

“limpa” do carvão vêm fazendo com que esta fonte seja considerada uma matriz energética mais limpa (LAMPRECHT, 2007).

1.1.2- Gás Natural (GN)

Um combustível fóssil que teve destaque nos últimos anos foi o gás natural. Desde 1980, as reservas comprovadas de gás natural têm crescido a uma taxa de 3,4% ao ano. Para efeito de comparação, as reservas de petróleo crescem 2,4% ao ano. O volume das reservas comprovadas dobrou neste período, devido principalmente a sucessos exploratórios e novas técnicas de avaliação de alguns campos existentes (SANTOS, A. G. D., 2010). Quanto ao gás ainda não descoberto, a quantidade tem sido subestimada, segundo especialistas. A exploração de GN está em estágio menos desenvolvido que a do petróleo, e muitos campos ainda não foram totalmente mapeados.

O consumo desse combustível no Brasil se dá, principalmente nos setores industrial e energético, mas a utilização no setor de transportes vem aumentando significativamente nos últimos anos. Porém, o país tem enfrentado alguns problemas no fornecimento devido às instabilidades políticas na Bolívia, principal fornecedor externo, o que tem levado a flutuação indesejável de preços, que afetam principalmente o setor industrial (SANTOS, A. G. D., 2010).

1.1.3- Petróleo e Derivados

De todas as energias fósseis o petróleo é a que ocupa o maior destaque na matriz energética mundial, como pode-se visualizar na figura 1.

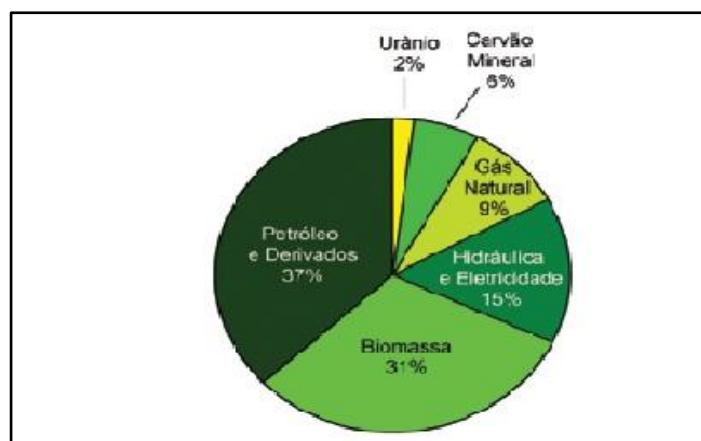


Figura 1: Oferta de energia no mundo discriminada por setores – Fonte : (VICHÍ e MANSOR, 2009)

As reservas comprovadas de petróleo, avaliadas pelo Conselho Mundial de Energia e pela British Petroleum ainda são suficientes para permitir uma base de consumo a médio prazo (SANTOS, A. G. D., 2010).

1.1.3.1- O Cenário mundial das reservas petrolíferas

As reservas provadas mundiais de petróleo, figura 2, atingiram a marca de 1,3 trilhão de barris no ano de 2009, crescimento de 0,1% em relação a 2008. As do Oriente Médio, região que concentra a maior parte das reservas de petróleo do mundo, com volume equivalente a 754,2 bilhões de barris ou 56,6% do total, tiveram aumento de 0,1%. Em contrapartida, as da Europa e da ex-União Soviética apresentaram a maior queda relativa, de 0,3%, em decorrência da redução das reservas de Itália, Noruega e Rússia. A América do Norte também registrou queda, de 0,2%, em consequência da diminuição das reservas do México em 1,5%. As reservas das Américas Central e do Sul se mantiveram praticamente estáveis. As reservas da região Ásia-Pacífico, que corresponderam a 3,2% das reservas provadas mundiais de petróleo em 2009, tiveram um incremento de 1,1% em função do crescimento das reservas da Indonésia em 17,5%. As reservas da África tiveram um pequeno crescimento de 0,2% com relação a 2008 (ANP, 2010).

As reservas provadas brasileiras, de 12,9 bilhões de barris de petróleo, tiveram um incremento de 0,4% e situaram o Brasil na 16ª posição no ranking mundial de reservas em 2009. As reservas totais de petróleo do Brasil foram contabilizadas em 21,1 bilhões de barris no fim de 2009, figura 3, um acréscimo de 1,3% em comparação a 2008, refletindo uma taxa de crescimento anual de 5,6% nos últimos 10 anos. Já as reservas provadas aumentaram 0,4% e atingiram a marca de 12,9 bilhões de barris, volume que representou 60,8% das reservas totais. Das reservas provadas do Brasil, 92,8% se localizam em mar, com destaque para o Rio de Janeiro, que detêm 87% das reservas provadas e 80,7% do total, e 7,2% se situam em terra. O maior crescimento foi registrado nas jazidas terrestres do Ceará, que aumentaram 46,8%, chegando a 15,3 milhões de barris(ANP, 2010).

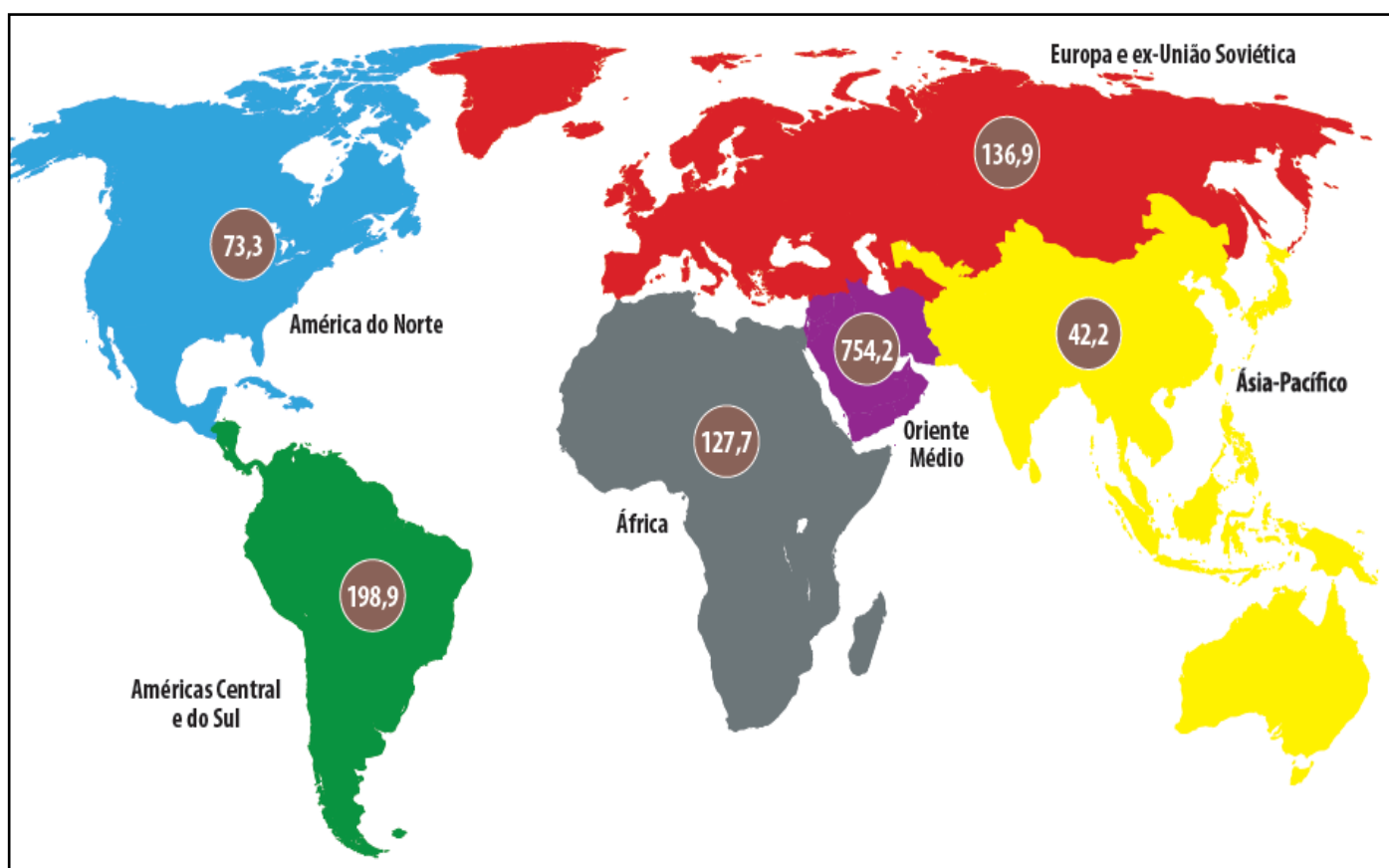


Figura 2: Reservas provadas de petróleo, segundo regiões geográficas – 31/12/2009 (bilhões barris) – Fonte: BP Statistical Review of World Energy, 2010.

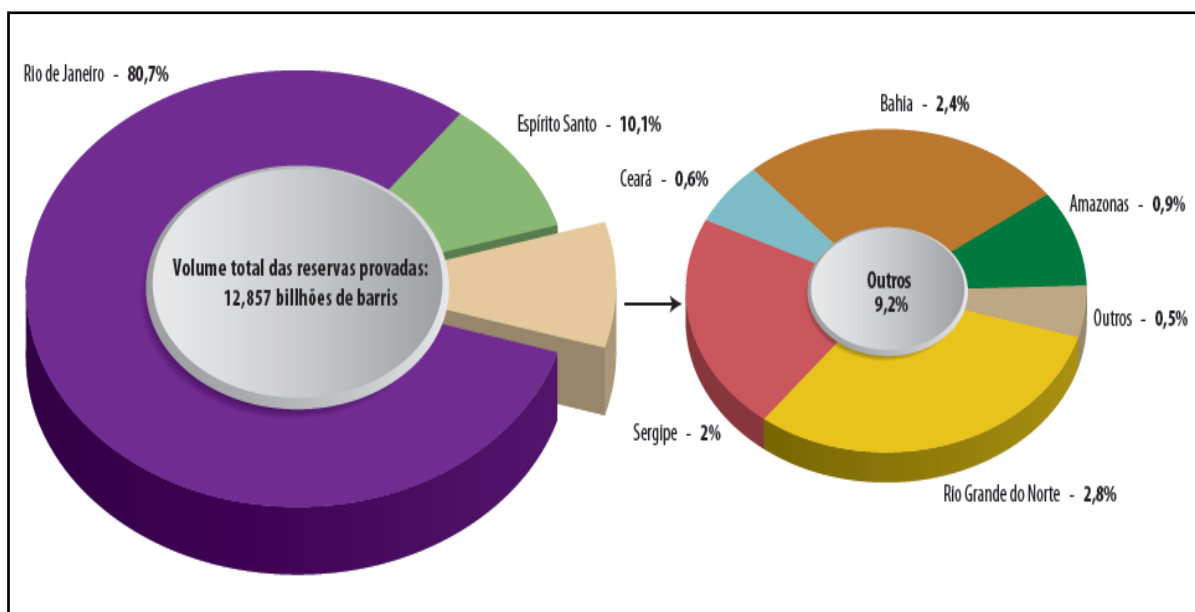


Figura 3: Distribuição percentual por UF das reservas provadas de petróleo no Brasil em 31/12/2009 (ANP, 2010)

1.1.4- O Impacto da geração de energia

Estudos da Sociedade Nacional de Agricultura (SNA)(SNA., 2011) revelam que mantendo-se o consumo atual de petróleo, as reservas mundiais conhecidas seriam suficientes para abastecer o mundo por mais 40 anos. As reservas brasileiras, por sua vez, atenderiam a demanda nacional por mais 18 anos. Agravando a situação, prevê-se que a demanda de energia crescerá a uma taxa de 1,7% ao ano, nos próximos 30 anos. Como as reservas mundiais vêm sendo acrescidas por novas descobertas a taxas médias de 0,8% ao ano, pode-se concluir que a escassez de petróleo será vivenciada pelas gerações atuais(ROSCOE, 2006).

Além das previsões de esgotamento das reservas, a crescente escalada dos teores de gás carbônico na atmosfera, proveniente da queima dos combustíveis fósseis (petróleo, gás natural e carvão mineral), têm causado sérias alterações no clima do planeta. Os teores de CO₂, o principal gás de efeito estufa, aumentaram 31% nos últimos 200 anos, alcançando os valores mais elevados dos últimos 20 milhões de ano. A queima de combustíveis fósseis é responsável por mais de dois terços da energia

consumida globalmente e coloca cerca de 6,3 bilhões de toneladas de CO₂ na atmosfera a cada ano (ROSCOE, 2006).

A maioria dos problemas ambientais existentes na atualidade são causados pela ação direta ou indireta do homem, dentre eles o aquecimento global do planeta, causado pelo chamado efeito estufa, é o que vem tendo maior destaque (figura 4). A maior parte desta poluição é proveniente das emissões provocadas pela utilização de combustíveis de origem fóssil nos motores (PASQUALINO, 2006). Vários gases que existem naturalmente na atmosfera, quando emitidos em excesso, intensificam o efeito estufa. Os gases metano (CH₄), óxido nitroso (NO₂), ozônio (O₃), hidrofluorcarbonos (HFCs) e dióxido de carbono (CO₂) são atualmente os que mais contribuem para o incremento da temperatura do planeta (LEBEDEVAS, 2006). O aumento da temperatura do planeta até o ano de 2100 pode gerar consequências como o aumento do nível do mar em até 95 cm (modificando a geografia de toda a área costeira), elevar a frequência e a intensidade de eventos climáticos como tempestades e furacões, modificar a composição das florestas, reduzir os recursos hídricos para o consumo humano e ocasionar a extinção de espécies da fauna e flora (SANTOS, A. G. D., 2010).

Diante dos problemas ambientais já existentes no mundo e da previsão do que pode acontecer daqui a alguns anos, caso a poluição continue nas proporções hoje alcançadas, os países se reuniram e formularam o protocolo de Kyoto. Este protocolo é um acordo internacional para reduzir as emissões de gases-estufa dos países industrializados e para garantir um modelo de desenvolvimento limpo aos países em desenvolvimento. O documento prevê que, entre 2008 e 2012, os países desenvolvidos reduzam suas emissões em 5,2% em relação aos níveis medidos em 1990 (COPELAND e TAYLOR, 2005).

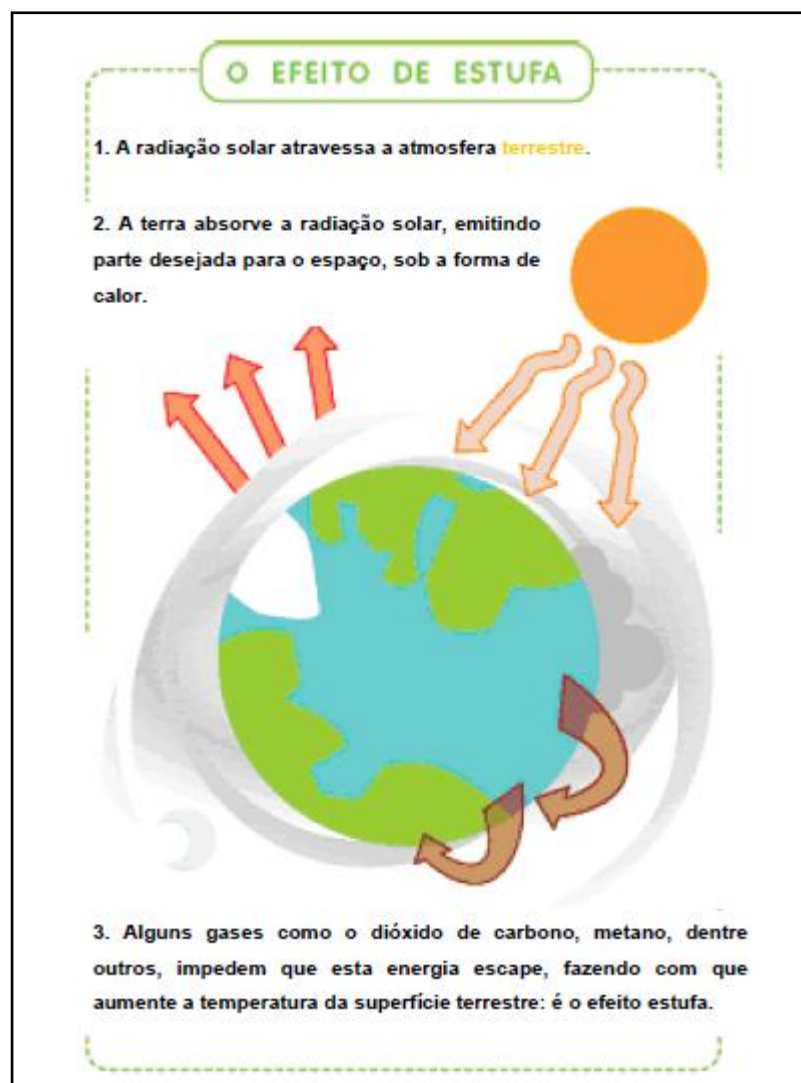


Figura 4: Esquema do Efeito Estufa- Fonte: (SANTOS, A. G. D., 2010)

O tratado foi estabelecido em 1997 em Kyoto, Japão, e assinado por 84 países. O acordo impõe níveis diferenciados de redução para 38 dos países, considerados como os principais emissores de dióxido de carbono e de outros cinco gases causadores do efeito estufa. Para os países da União Européia, foi estabelecida a redução de 8% com relação às emissões de gases em 1990. Para os Estados Unidos, a diminuição prevista foi de 7% e para o Japão de 6% (CAPLAN, 2003; EDERINGTON, 2005). O Brasil, 17^o na lista, apesar de estar entre os 20 maiores poluidores, emite 78 milhões de toneladas menos do que a vigésima parte do total dos EUA. A emissão per capita no Brasil é de 0,48 toneladas anuais.

Além da redução das emissões de gases, o protocolo de Kyoto estabelece outras medidas, como o estímulo à substituição do uso dos derivados de petróleo pela energia elétrica e gás natural.

1.2- Energias Renováveis

Dentre as várias possibilidades de energias alternativas, têm-se as seguintes formas: energia solar; energia eólica e energia por biomassa.

A energia solar é a energia primária mais abundante para nosso planeta. A quantidade de radiação solar que atinge o planeta anualmente equivale a 7500 vezes o consumo de energia primária de sua população. Se apenas 0,1% da energia solar fosse convertida com uma eficiência de 10%, a energia gerada seria quatro vezes maior que a capacidade mundial total de geração de energia, que é de 300 GW. Além da utilização no aquecimento de água, pode ser usada para geração de eletricidade. No Brasil, a capacidade instalada é estimada entre 12 e 15 MW, igualmente divididos entre sistemas de telecomunicações e sistemas rurais remotos (HOTZA e DA COSTA, 2008; SANTOS, A. G. D., 2010).

A energia eólica também apresenta grande potencial. Segundo estimativas do Conselho Mundial de Energia, se 1% da área terrestre fosse utilizada na geração de energia eólica, a capacidade mundial de geração seria equivalente ao total gerado através de todas as outras fontes. No Brasil, o potencial eólico é de 143 GW, dos quais 30 GW poderiam ser efetivamente transformados em projetos em médio prazo (ARCHER e JACOBSON, 2003).

Uma das energias renováveis que tem sido enfoque de muitos estudos é a biomassa. Com terras abundantes, clima favorável e um extraordinário aporte de conhecimentos em agricultura tropical, o Brasil desponta como o país mais competitivo do mundo para a geração de energia a partir de biomassa vegetal. O álcool combustível, produzido a partir da cana-de-açúcar, soma conquistas agronômicas e industriais, que colocam o Brasil na vanguarda de produção de energia renovável no planeta. Há necessidade, no entanto, de repetir esse extraordinário sucesso na expansão do

aproveitamento de biomassa florestal e de resíduos agroindustriais, na estruturação da cadeia produtiva do biodiesel a partir de óleos e gorduras vegetais e animais (ROSCOE, 2006).

Os combustíveis líquidos renováveis têm importância fundamental na substituição dos derivados de petróleo, gerando uma oportunidade formidável para o fortalecimento da agricultura no Brasil. Estudos de cenários apontam para a necessidade de duplicar a produção de etanol nos próximos dez anos, atingindo cerca de 30 bilhões de litros por ano (SANTOS, A. G. D., 2010).

O etanol é produzido principalmente a partir da cana-de-açúcar (Brasil) e milho (EUA), embora possam ser usados outros insumos, incluindo cereais, gramíneas, resíduos da agricultura e resíduos municipais. Cabe ressaltar que a produção de biodiesel, utilizando como matéria prima os óleos vegetais e gorduras animais estão crescendo rapidamente e que a utilização destes biocombustíveis de forma geral, mostra-se um agente com potencial na redução dos gases causadores do efeito estufa, como se pode observar na Figura 5 (SANTOS, A. G. D., 2010).

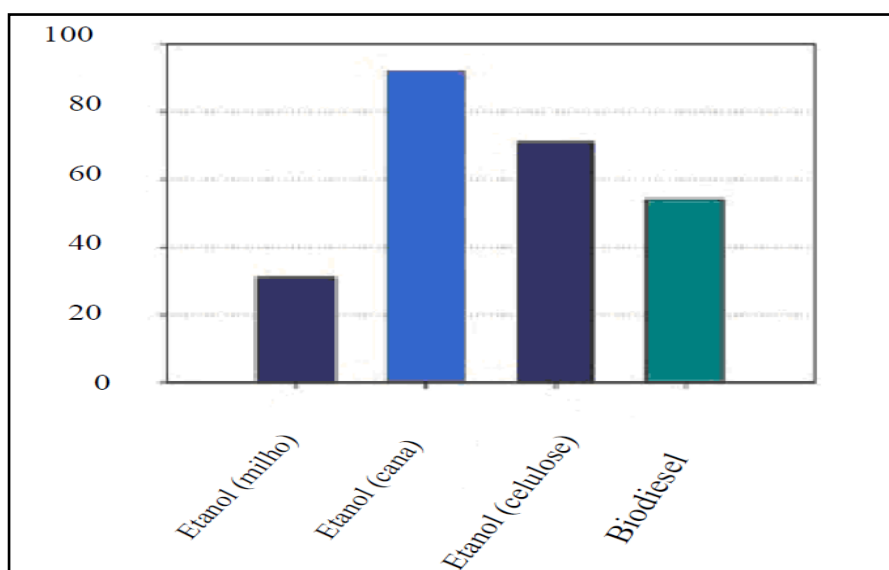


Figura 5: Redução percentual da emissão de GEE pelo uso de biocombustíveis – Fonte: (SANTOS, A. G. D., 2010)

O biodiesel é um exemplo, já em aplicação, do emprego da biomassa para produção de energia. Este apresenta vantagens sobre o diesel de petróleo (FERRARI, 2005; LOTERO, 2005; OLIVEIRA, 2006), pois não é tóxico e é proveniente de fontes renováveis, além da melhor qualidade das emissões durante o processo de combustão (CORREA e ARBILLA, 2006). Embora o biodiesel forneça uma quantidade de energia cerca de 10% menor que o diesel de petróleo, seu desempenho no motor é praticamente o mesmo no que diz respeito à potência e ao torque (LOTERO, 2005). Por apresentar maior viscosidade, o biodiesel proporciona maior lubricidade que o diesel mineral, logo, tem-se observado redução no desgaste das partes móveis do motor.

Por outro lado, o biodiesel possui estruturas moleculares mais simples que o seu precursor, os triglicerídeos, logo, sua viscosidade é comparativamente menor, apresentando maior eficiência de queima, reduzindo significativamente a deposição de resíduos nas partes internas do motor (MA e HANNA, 1999; LEUNG, 2006). O biodiesel é uma mistura de alquilésteres de cadeia linear, que pode ser obtida através dos processos de craqueamento, esterificação e transesterificação.

1.2.1- Transesterificação

Existem vários processos de produção do biodiesel, no entanto, atualmente a transesterificação é o método mais utilizado em todo o mundo. O método consiste em reagir um lipídeo (conhecidos como triacilglicerídeos ou triglicerídeos) com um mono-álcool de cadeia curta (metílico ou etílico), na presença de um catalisador (base ou ácido), resultando na produção de uma mistura de ésteres alquílicos de ácidos graxos (denominado de biodiesel) e glicerol, conforme ilustra a figura 6 (SUAREZ, 2007; TAPANES, 2008), sendo R1, R2 e R3 cadeias carbônicas dos ácidos graxos e R4 o grupo alquil do álcool.

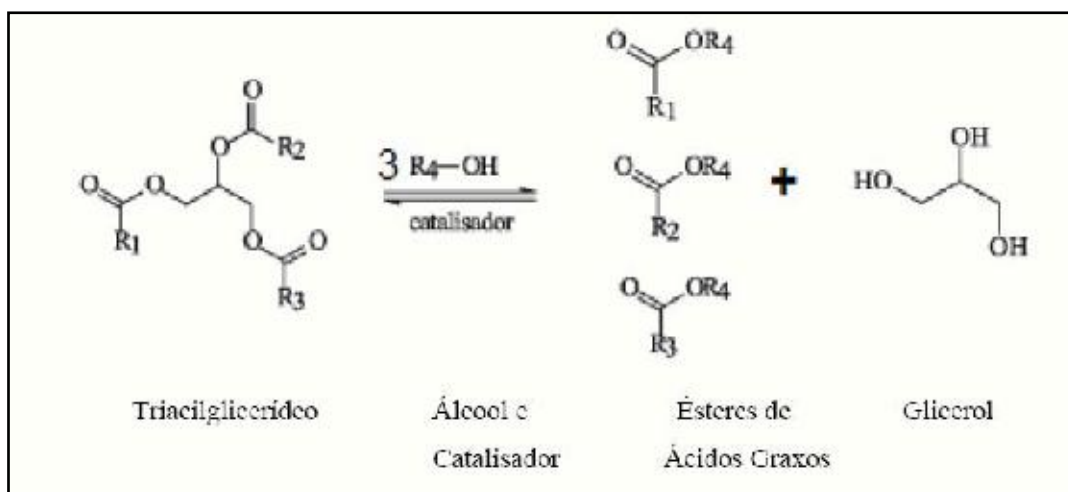


Figura 6: Reação Geral de Transesterificação do Triacilglicerídeo. Fonte: (SUAREZ, 2007)

Nesta reação é promovida a quebra da molécula do triacilglicerídeo, por uma sequência de três reações reversíveis e consecutivas, em que os monoglicerídeos e os diglicerídeos são os intermediários. Inicialmente, a molécula de triacilglicerídeo é convertida em diglicerídeo, depois em monoglicerídeo e, finalmente, em glicerol, produzindo um mol de éster a cada etapa reacional e liberando a glicerina como subproduto (SUAREZ, 2007; CANDEIA, 2008). O mecanismo reacional em etapas está apresentado na figura 7.

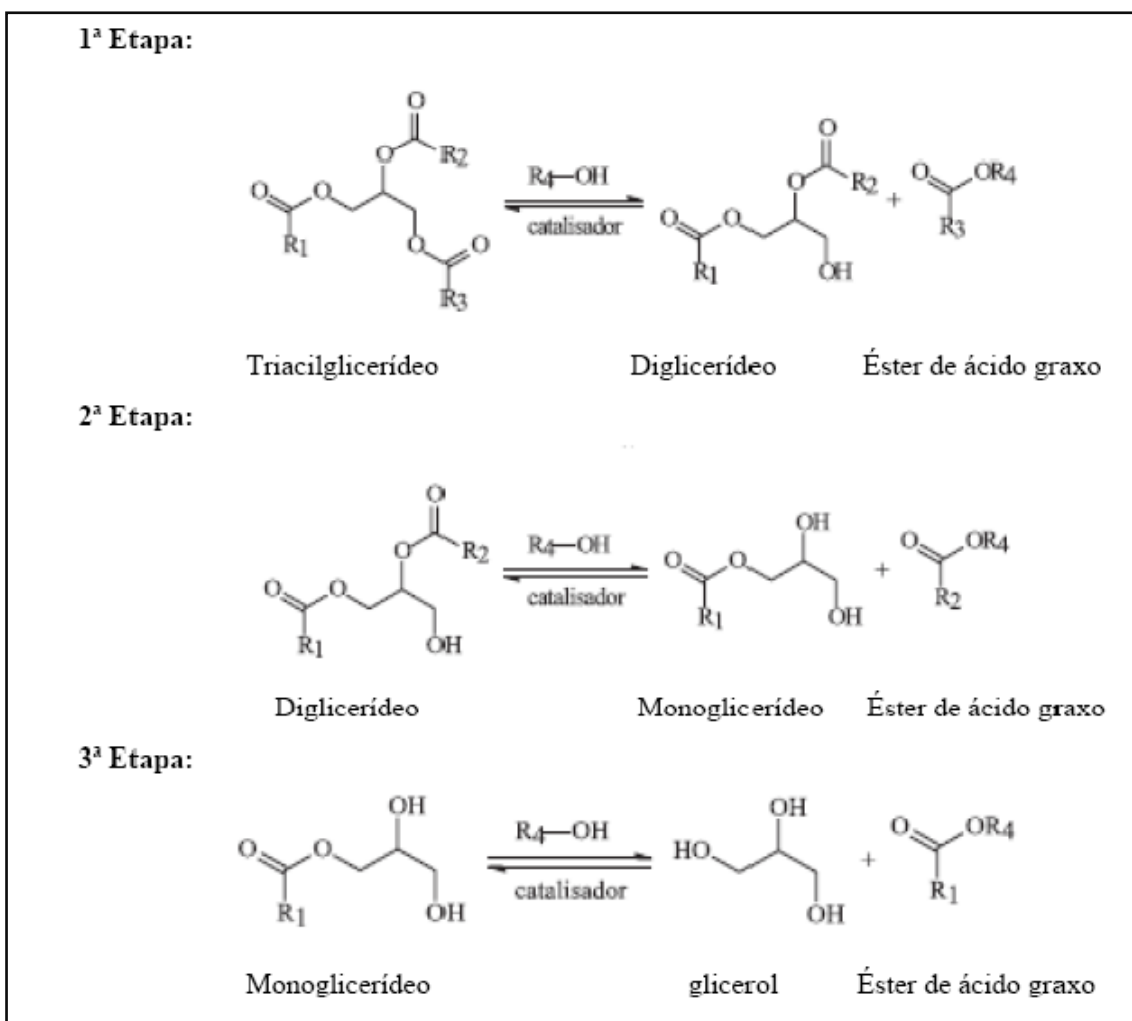


Figura 7: Mecanismo em etapas da reação de transesterificação. Fonte: (SUAREZ, 2007)

A transesterificação dos óleos ou gorduras pode ser afetada por vários fatores, os mais importantes são: presença de ácidos graxos livres, umidade, tipo de álcool utilizado, razão molar de álcool/óleo, concentração e tipo de catalisador, tempo e temperatura de reação (CRABBE, 2001; DEMIRBAS, 2008).

O metanol é mais amplamente aplicado na produção de biodiesel em escala comercial e, por ser mais reativo, implica em menor temperatura e tempo de reação. O

etanol, além de ter produção consolidada no Brasil, é consideravelmente menos tóxico que o metanol, é renovável e produz biodiesel com maior número de cetano e lubricidade. Uma grande desvantagem do etanol está no fato deste promover uma maior dispersão da glicerina no biodiesel, dificultando a sua separação. Para a obtenção de maiores rendimentos na reação de transesterificação costuma-se utilizar excesso de álcool e remoção da glicerina. Para o metanol, a razão molar comumente empregada é de 6:1, enquanto que para o etanol, a razão é de 9:1 a 12:1 (BONDIOLI e DELLA BELLA, 2005; SHARMA, 2008).

A reação de transesterificação de óleos ou gorduras é realizada na presença de catalisadores ácidos, básicos ou enzimáticos.

A catálise básica tem problemas operacionais quando o óleo vegetal apresenta altos teores de ácido graxo livre, pois são formados sabões que, além de consumirem parte do catalisador durante sua formação, acabam gerando emulsões e dificultando a separação dos produtos (ésteres e glicerina) no final da reação. O mesmo ocorre quando existe quantidade considerável de água no meio reacional, pois, este contaminante leva à formação de ácidos graxos pela hidrólise dos ésteres presentes. No entanto, os catalisadores básicos tradicionais são largamente utilizados na indústria para obtenção de biodiesel, pois, além de serem menos agressivos aos equipamentos, apresentam atividades até 4.000 vezes superiores às verificadas para os ácidos minerais (SUAREZ, 2007). Os hidróxidos de sódio e de potássio, embora menos ativos, apresentam menor custo, promovem rendimentos satisfatórios e têm sido mais amplamente empregados (SCHUCHARDT, 1998).

Várias pesquisas têm sido realizadas no desenvolvimento de catalisadores heterogêneos (PETER, 2002), básicos, ácidos e enzimáticos (BAN, 2001), para a transesterificação de óleos e gorduras, buscando vantagens como a possibilidade de reutilização do catalisador e a simplificação do processo de purificação do biodiesel, pois os catalisadores heterogêneos são facilmente removidos por um simples processo de filtração, reduzindo assim a geração de efluentes (LOBO, 2009).

Dado o caráter reversível da reação de transesterificação, faz-se necessário utilizar um dos reagentes em excesso (álcool) para favorecer o deslocamento do equilíbrio na direção dos produtos (FUKUDA, 2001). Entretanto, mesmo com o álcool em excesso vários intermediários são gerados, paralelamente à formação dos ésteres de etila. Para a remoção dessas impurezas é necessário efetuar a purificação do biodiesel que consiste basicamente de três etapas: decantação, lavagem e secagem. No processo de lavagem são retiradas impurezas presentes no meio como: catalisador; excesso do álcool utilizado na reação; glicerina livre residual; sais de ácidos graxos; e tri-, di- e monoglicerídeos, de forma a atender as especificações regulamentadas pela Agência Nacional do Petróleo, gás natural e Biocombustíveis (ANP) através da resolução 07/2008.

Na Europa as especificações físico-químicas de qualidade para o biodiesel estão agrupadas na norma EN 14214,6 nos Estados Unidos estas são regulamentadas pela norma ASTM6751 D- 4,5 enquanto no Brasil o mesmo é feito através da resolução ANP nº 7 de 20/03/2008.

1.2.2- Esterificação

No processo de catálise ácida, a esterificação é catalisada por um ácido, preferencialmente os ácidos sulfônicos ou sulfúricos. O rendimento obtido é muito elevado (99%), mas a reação é lenta, sendo necessárias temperaturas elevadas (acima dos 100°C) e mais de 3 horas para alcançar o referido rendimento (FUKUDA, 2001; AL-WIDYAN e AL-SHYOUKH, 2002; GERPEN, 2005; ZHENG, 2006). Além disso, é necessário usar grande excesso de álcool para garantir a reação. A catálise ácida é satisfatória para óleos com alto teor de ácidos graxos livres e água. Neste caso o processo é de esterificação dos ácidos livres e não transesterificação do triacilglicerol.

1.2.3- Craqueamento

A reação de craqueamento de triacilglicerídeos consiste na quebra de ligações envolvendo os grupos funcionais éster e, em menor grau, as cadeias carbônicas dos triésteres componentes dos óleos e gorduras formando uma mistura de compostos constituída principalmente de hidrocarbonetos e, em menor quantidade, compostos

oxigenados (SUAREZ, 2009). A figura 8 mostra um esquema geral da reação de craqueamento de óleos e gorduras.

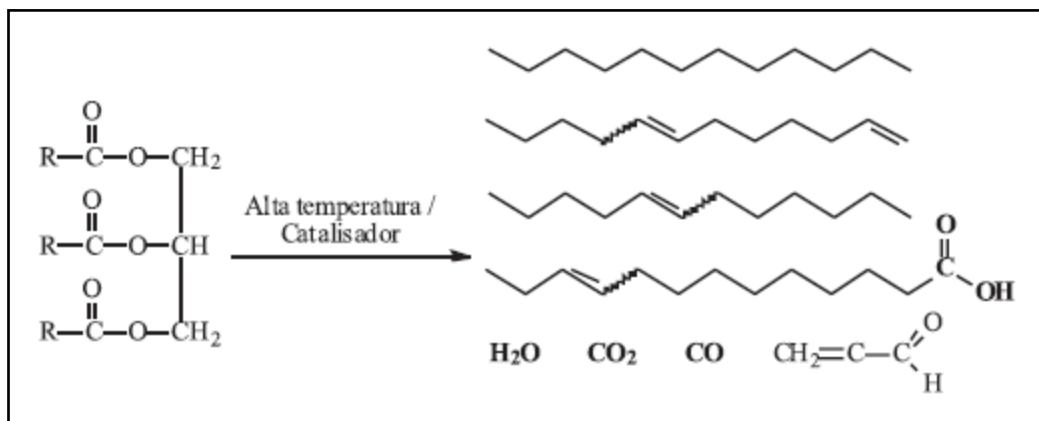


Figura 8: Reação de craqueamento de triacilglicerídeos - Fonte:(SUAREZ, 2009)

A reação de craqueamento ocorre a temperaturas superiores a 350 °C, na presença ou ausência de catalisadores, em diversas etapas distintas e consecutivas (LANDIS, 1992; VONGHIA, 1995; IDEM, 1996). Na primeira etapa, mostrada na reação 1 da figura 9, que é chamada craqueamento primário, são formadas duas moléculas de ácidos carboxílicos, uma molécula de ceteno e acroleína. A mistura formada é extremamente instável nas condições reacionais e reage rapidamente, conforme mostrado na reação 2 da figura 9, formando novos ácidos carboxílicos, hidrocarbonetos, aldeídos e cetonas. Numa segunda etapa de craqueamento, chamada de craqueamento secundário, verifica-se a desoxigenação dos produtos formados no craqueamento primário, principalmente os ácidos carboxílicos. De fato, os ácidos carboxílicos formados durante o craqueamento primário e reações de rearranjo são desoxigenados no craqueamento secundário, que pode ocorrer por duas rotas distintas: descarboxilação e descarbonilação, conforme mostrado nas reações 3 e 4 da figura 9 (SUAREZ, 2009). Posteriormente, podem ocorrer inúmeras reações consecutivas, tais como rearranjos, craqueamento das cadeias carbonílicas, acoplamentos radicalares, entre outras. Existem trabalhos na literatura que demonstram que os produtos finais do

craqueamento dependem de diversos fatores, tais como a composição química da matéria-prima utilizada, temperatura do processo, tempo de residência e presença de catalisadores (UZUN, 2006).

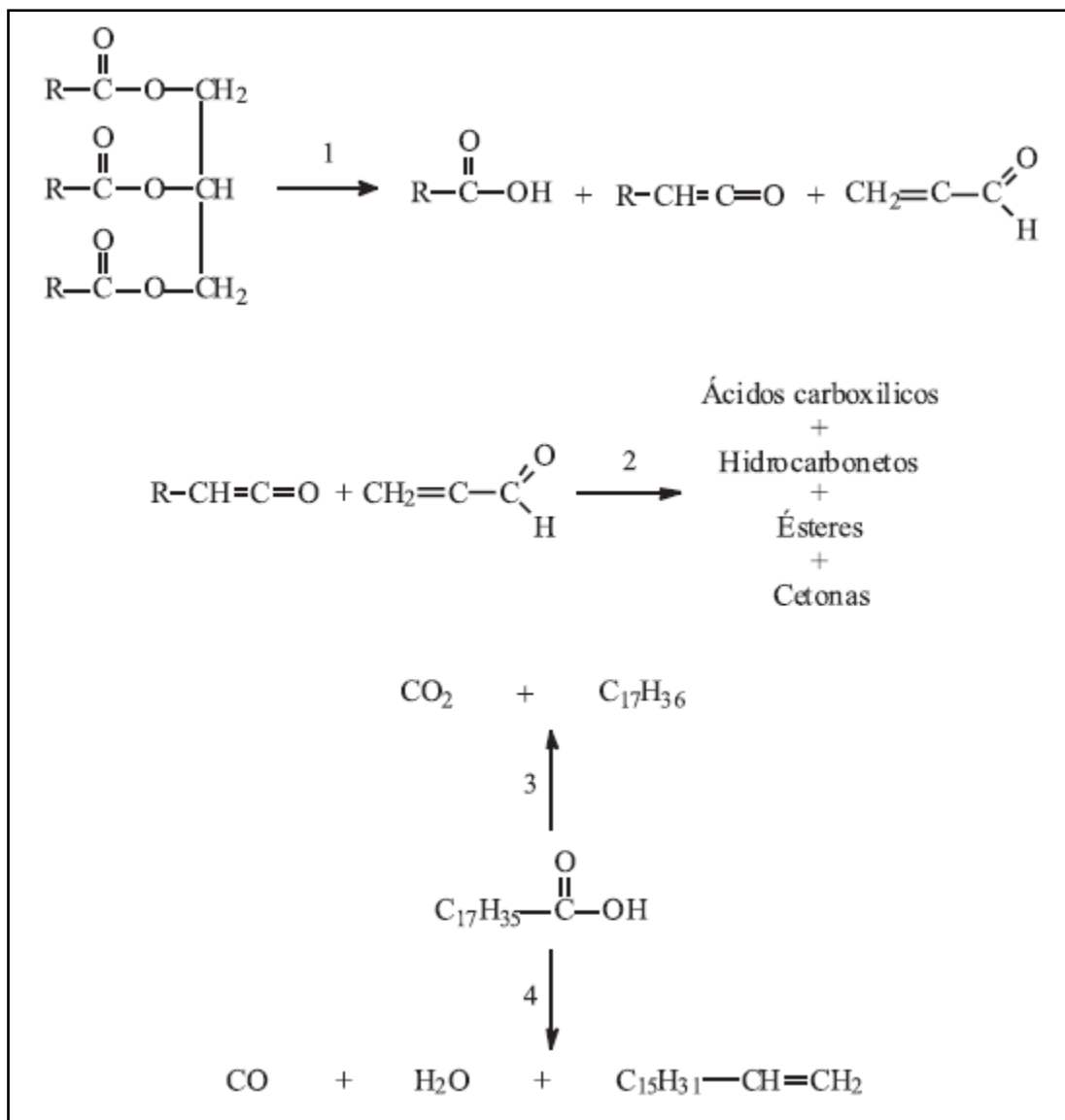


Figura 9: Reações que ocorrem durante o processo de craqueamento. Fonte:(SUAREZ, 2009)

Diversos estudos foram realizados com este combustível de forma a analisar algumas de suas propriedades, foi observado que ele possui propriedades semelhantes às do diesel fóssil, como poder calorífico, lubricidade, tensão superficial, estabilidade térmica e

química, poder tensoativo. No entanto, o produto formado, chamado de bio óleo apresenta uma alta acidez devido à presença de ácidos graxos. Apesar da corrosividade ao cobre não superar à do diesel nos testes realizados, testes de longo prazo em motores são ainda necessários para se definir se o produto pode ou não ser usado em máquinas convencionais (SUAREZ, 2009).

1.2.4- Histórico do biodiesel

A história do biodiesel nasce junto com a criação dos motores diesel no final do século XIX. O motor com maior eficiência termodinâmica concebido por Rudolf Diesel foi construído para operar com óleo mineral (SHARMA, 2008).

Entretanto, segundo as citações contidas no Manual do Biodiesel, no capítulo 2º, a utilização de óleo vegetal no motor a diesel foi testada por solicitação do governo francês, com a intenção de estimular a auto-suficiência energética de suas colônias do continente africano, minimizando os custos relativos às importações de carvão e combustíveis líquidos. O óleo selecionado para os testes foi o de amendoim, cuja cultura era abundante nos países de clima tropical. O motor a diesel, produzido pela companhia francesa Otto, movido a óleo de amendoim, foi apresentado na Exposição de Paris em 1900. Outros experimentos conduzidos por Rudolf Diesel foram realizados em São Petersburgo com locomotivas movidas a óleo de mamona e a óleos animais. Em ambos os casos, os resultados foram muito satisfatórios e os motores apresentaram bons desempenhos (KNOTHE, 2006).

Nos 30 anos seguintes, houve interrupção do uso de óleo vegetal como combustível, provocada, principalmente, pelo baixo custo do óleo diesel de fonte mineral, por alterações políticas no governo francês, incentivador inicial, e por razões técnicas (GEORGOGIANNI, 2008).

Quando eclodiu a Segunda Guerra Mundial, muitos governos sentiram-se inseguros com o suprimento dos derivados de petróleo e passaram a adotar o óleo vegetal como combustível de emergência. As indústrias de esmagamento e produção de óleo, instaladas para suprir a demanda emergencial, não dispunham de uma base

tecnológica adequada e acabaram não progredindo após 1945 com o encerramento do conflito mundial. Contudo, a utilização do óleo vegetal como combustível deixou um importante legado no meio científico abrindo caminhos para muitas pesquisas sobre a temática. Os EUA, a Alemanha e a Índia deram seqüência a pesquisas com óleos vegetais e atualmente desfrutam de importantes posições mundiais, como referência no uso de óleos vegetais como combustíveis(SANTOS, D. Q., 2010).

No Brasil, a trajetória do biodiesel começou a ser delineada com as iniciativas de estudos pelo Instituto Nacional de Tecnologia, na década de 20 do século XX, e ganhou destaque em meados de 1970, com a criação do Pró-óleo – Plano de Produção de Óleos Vegetais para Fins Energéticos, que nasceu na esteira da primeira crise do petróleo (SEBRAE, 2007).

Em 1980, foi criado o Programa Nacional de Óleos Vegetais para Fins Energéticos, pela Resolução nº 7 do Conselho Nacional de Energia. O objetivo inicial do programa seria promover a substituição de até 30% de óleo diesel apoiado na produção de soja, amendoim, colza e girassol. Novamente aqui, a estabilização dos preços do petróleo e a entrada do Proálcool, juntamente com o alto custo da produção e esmagamento das oleaginosas, foram fatores determinantes para a desaceleração do programa (SANTOS, D. Q., 2010).

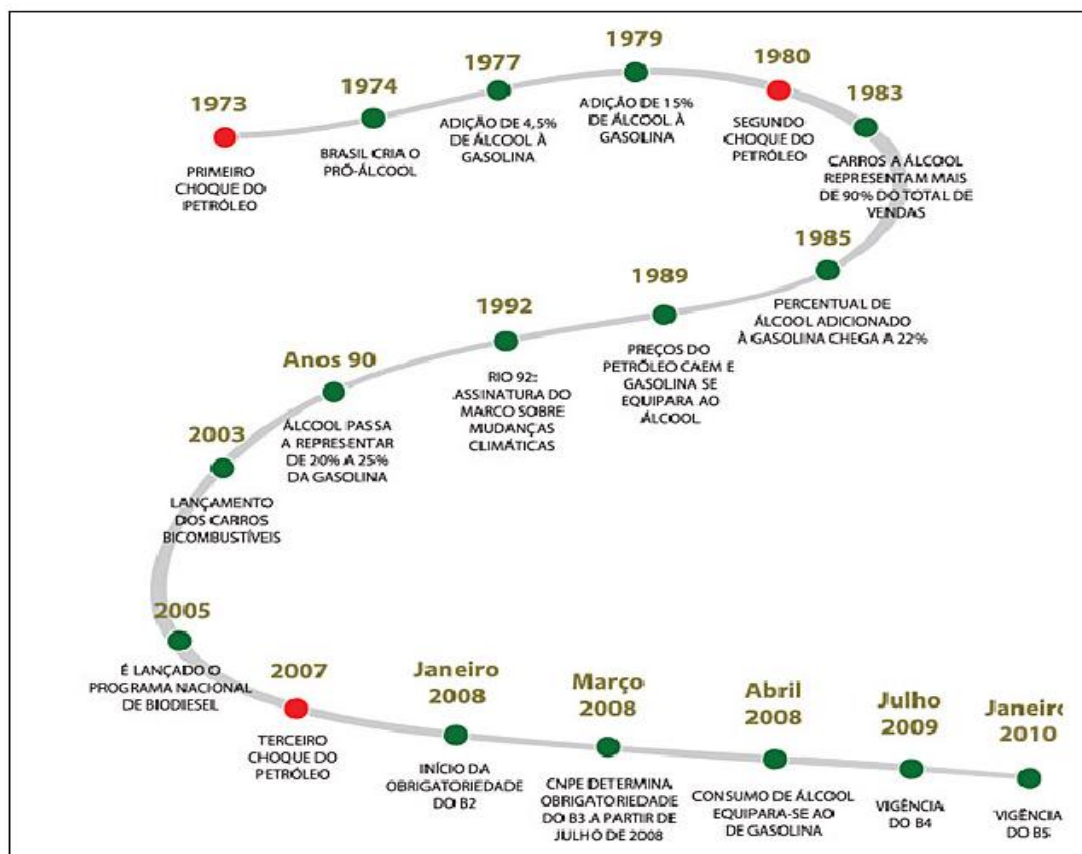


Figura 10: A evolução dos biocombustíveis no Brasil. Fonte: (ANP, 2010)

1.2.5- Matérias primas

Embora seja claro que avanços tecnológicos significativos ainda devam ser alcançados para transformar o biodiesel em um produto realmente sustentável e economicamente competitivo, devemos considerar que na atualidade isso ainda não acontece, pois a despeito dos impactos ambientais, sociais e outros altamente favoráveis que a produção, comercialização e o uso do biodiesel podem provocar, a viabilidade econômica do mesmo é freada, em maior extensão, pelos altos preços das matérias-primas oleaginosas do que por limitações tecnológicas ou do processamento (ANTOLIN, 2002).

Esta análise mostra uma grande necessidade e, portanto, uma oportunidade de pesquisa e desenvolvimento no campo acadêmico e industrial na busca pelo recurso natural mais adequado e disponível em larga escala para a produção de biodiesel. É importante levar em consideração que os óleos vegetais como matérias-primas para biodiesel competem com o uso como alimentos e no setor químico, além da quase inexistência de experiência agronômica com a maioria das oleaginosas, o que exige investimentos em estudos de impactos socioeconômicos e em pesquisas agronômicas.

É geralmente aceito que as matérias-primas usadas para a produção de biodiesel podem incluir qualquer óleo vegetal disponível (refinados, semi-refinados, degomados, crus e até alguns não comestíveis), óleos produzidos por micróbios e óleos de frituras usados, inclusive gorduras natural ou artificialmente hidrogenadas, sebo bovino, banha, gordura de frango, óleos de peixes (DABDOUB, 2009).

Porém, é de fundamental importância relacionar a estrutura química e os teores de cada uma das substâncias presentes na matéria-prima, pois estas refletirão não só nas propriedades físico-químicas do biocombustível, mas poderão afetar a queima no motor, a formação de depósitos no sistema de injeção e ainda o tipo e a quantidade de substâncias ou gases poluentes emitidos(DABDOUB, 2009).

A composição química de alguns óleos tem sido objeto de revisões na literatura, podendo servir de base para uma análise preliminar sobre a viabilidade ou não do seu uso como matéria-prima para a produção de um biodiesel que atenda completamente as especificações de qualidade (MA e HANNA, 1999).

Os fatores importantes e que deverão nortear as pesquisas, os avanços e, conseqüentemente, o sucesso do biodiesel no que diz respeito à escolha da matéria-prima são: composição química do óleo extraído da fonte em questão; elevado rendimento energético por unidade de área; produção abundante de óleos a custos reduzidos(DABDOUB, 2009).

Muitas publicações recentes na literatura descrevem a produção de biodiesel das mais diversas fontes e plantas. Porém, os pesquisadores têm focado a sua atenção na

transesterificação ou na esterificação desses materiais para, posteriormente, determinar se as propriedades físico-químicas do biodiesel (metílico ou etílico) obtido a partir de determinada matéria-prima se enquadram ou não dentro dos parâmetros estabelecidos nas normas de qualidade ASTM6751 D, EN 14214, ANP 07/2008.

A maioria absoluta desses artigos tem usado catalisadores clássicos como NaOH ou H₂SO₄ para transesterificar ou esterificar essas “novas matérias-primas”, o que não está relacionado com nenhum desenvolvimento científico-tecnológico da produção da matéria-prima nem do processo produtivo do biodiesel, mas com a simples preparação do biodiesel e a determinação de alguns dos seus parâmetros físico-químicos. Exemplo disso são artigos que têm empregado óleo cru de peixes marinhos (LIN e LI, 2009) ou plantas como a karanja, tucum (SHARMA, 2008) e outras que, apesar de conhecidas, não têm produção comercial como é o caso do óleo de seringueira (RAMADHAS, 2005) da semente do tabaco (VELJKOVIC, 2006), e ainda algumas que têm produção de óleo marginal em termos de oferta no mercado, como é o caso do gergelim (SAYDUT, 2008).

O Brasil com sua enorme área territorial cultivável apresenta vantagem para produção de oleaginosas, assim como para pecuária, e desta forma possui uma diversidade de oleaginosas promissoras para a produção de biocombustíveis, sendo essas produzidas em diferentes regiões a depender da forma de cultivo, clima, solo e zoneamento existente. Na figura 11, pode-se visualizar essa diversificação (SANTOS, A. G. D., 2010).



Figura 11: Potencialidade brasileira na Produção Oleaginosa em cada Região -Fonte: (EMBRAPA, 2011)

Porém, a necessidade real é poder contar com matérias-primas abundantes, baratas e de composição química adequada que permitam atender os parâmetros de qualidade do biodiesel em termos físico-químicos. Estes parâmetros estão muito bem definidos técnica e cientificamente, o que permite ao químico prever se uma determinada matéria-prima é apropriada ou não para a produção de um biodiesel que atenda os parâmetros de qualidade desejados, baseando-se na sua composição química.

Neste sentido, conhecer a composição química detalhada do óleo ou gordura, seja qual for a sua origem, é muito mais importante do que simplesmente realizar a transesterificação em escala de laboratório como tem acontecido na literatura (RAMADHAS, 2005; VELJKOVIC, 2006; SAYDUT, 2008; SHARMA, 2008; LIN e LI, 2009). Isto porque a qualidade (características físicas e químicas) do biodiesel obtido é função direta da composição química do óleo ou gordura usado como material de partida.

Os óleos e gorduras são formados, principalmente, por triglicerídeos ou triacilgliceróis, resultante da combinação entre três moléculas de ácidos graxos e uma molécula de glicerol, mas possuem também outros constituintes minoritários, tais como: monoacilglicerídeos, diacilglicerídeos, tocoferóis, esteróis, fosfolipídios, ácidos graxos livres, cerídeos e carotenóides(SANTOS, A. G. D., 2010).

Os ácidos graxos presentes nos óleos e gorduras são constituídos, geralmente, por ácidos carboxílicos que contêm de 4 a 30 átomos de carbono na sua cadeia molecular, as quais podem ser saturadas ou insaturadas. Os ácidos graxos saturados, encontrados na maioria dos óleos e gorduras são o láurico (C12), mirístico (C14), palmítico (C16) e esteárico (C18)(SANTOS, A. G. D., 2010).

Os ácidos graxos insaturados são encontrados livres ou ligados ao glicerol e apresentam uma ou mais duplas ligações entre os carbonos nas suas moléculas. Eles predominam sobre os saturados, particularmente nas plantas superiores e em animais que vivem em baixas temperaturas. Os ácidos graxos insaturados diferem entre si quanto ao número de átomos de carbono, duplas ligações, localização das insaturações e configuração(SANTOS, A. G. D., 2010).

Na maioria dos ácidos monoinsaturados, a dupla ligação localiza-se entre os átomos de carbono 9 e 10. Nos ácidos poliinsaturados, com frequência, a primeira insaturação situa-se no carbono 10, e as demais duplas entre esta e a extremidade não carboxilada da cadeia hydrogenada, separados por um grupo metileno (-CH₂-). Também apresentam simetria, existindo um predomínio de isômeros cis, especialmente nos óleos e gorduras naturais. A configuração cis da ligação dupla de um ácido graxo insaturado impõe uma curva rígida à cadeia de carbono que interfere com a organização cristalina, causando a redução da atração de van der Waals, conseqüentemente, ácidos graxos insaturados possuem pontos de fusão mais baixos (ALLINGER, 1978; VISENTAINER e FRANCO, 2006; RIBEIRO e SERAVALLI, 2007). A estrutura dos principais ácidos graxos insaturados e saturados constituintes dos óleos vegetais e gordura animal pode ser vista na figura 12.

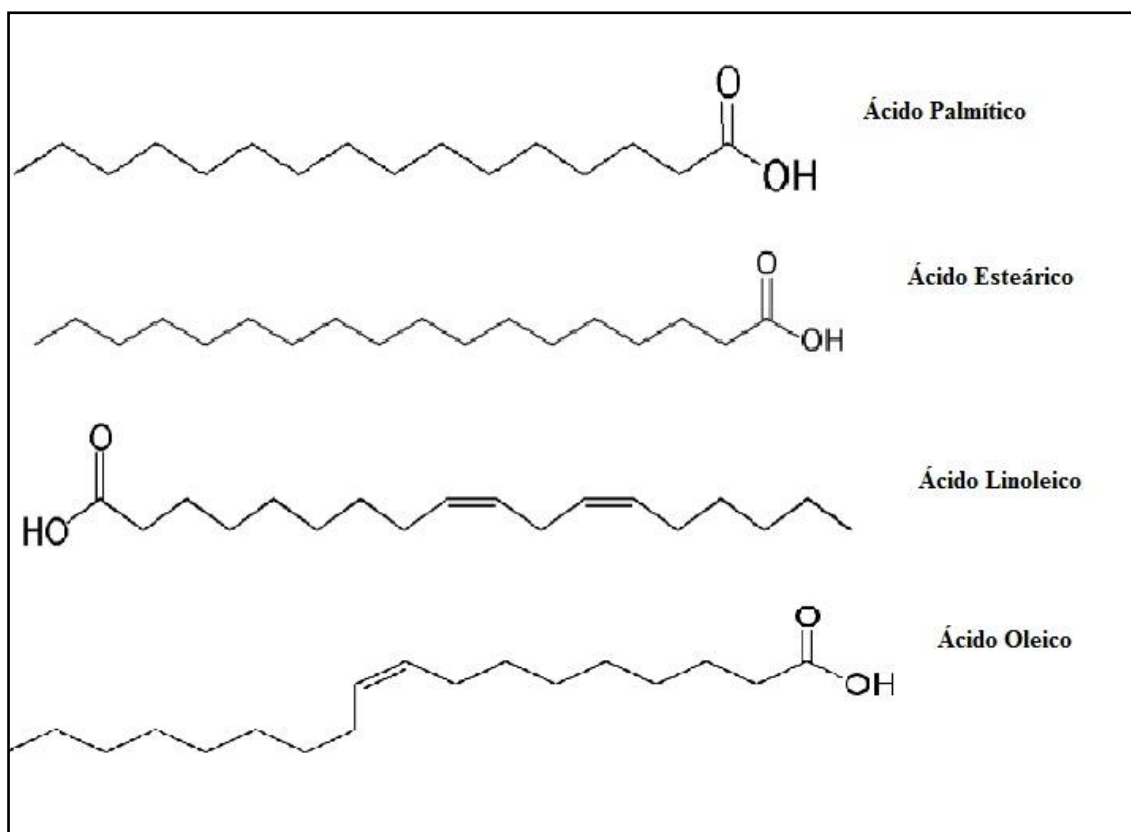


Figura 12: Estrutura dos principais ácidos graxos constituintes dos óleos vegetais e gordura animal

Algumas substâncias podem e devem ser removidas ainda no material de partida antes da transesterificação como, por exemplo, ácidos graxos livres, água, fosfolipídeos, ceras(DABDOUB, 2009).

Água e AGLs são prejudiciais à reação de transesterificação sob a grande maioria das condições reacionais e processos conhecidos (enzimáticos, alcalinos, ácidos, sejam homo ou heterogêneos). Portanto, a remoção dessas substâncias é muito importante antes da transesterificação(DABDOUB, 2009).

No caso de existir um catalisador compatível com a presença de água, ela ainda terá que ser removida durante o refino do biodiesel que deverá conter no máximo 500 ppm (0,05%) de água para o seu uso como combustível (ANP., 2008).

Se o catalisador for compatível com a presença de ácidos graxos, mas não é capaz de promover a esterificação dos mesmos, esses AGLs deverão ser removidos posteriormente durante o refino do biodiesel, pois o limite máximo de 0,5 mg KOH/g precisa ser atendido (ANP., 2008)

1.2.5.1- Soja

O Brasil é o segundo maior produtor mundial de soja. Na safra 2006/07, a cultura ocupou uma área de 20,687 milhões de hectares, o que totalizou uma produção de 58,4 milhões de toneladas. Os Estados Unidos, maior produtor mundial do grão, responderam pela produção de 86,77 milhões de toneladas de soja. A produtividade média da soja brasileira é de 2823 kg por hectares, chegando a alcançar cerca de 3000 kg/ha no estado de Mato Grosso, o maior produtor brasileiro de soja (EMBRAPA, 2011).

Dados do Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior mostram que a soja tem uma importante participação nas exportações brasileiras. Em 2006, foram US\$ 9,3 bilhões, o que representou 6,77% do total exportado (EMBRAPA, 2011).

A soja é um dos produtos agrícolas mais antigos que o homem conhece. Sua planta (figura 13), pertence à classe das dicotiledôneas, família leguminosa e subfamília Papilionoides (MISSÃO, 2006).



Figura 13: A soja- Fonte: (CANDEIA, 2008).

O cultivo da soja originou-se na região leste da China, o qual passou por evolução entre duas espécies de soja selvagem, que foram domesticadas e melhoradas por cientistas da antiga China. Sua importância na dieta alimentar da antiga civilização chinesa era tal, que a soja, juntamente com o trigo, o arroz, o centeio e o milho, era considerada um grão sagrado, com direito a cerimônias ritualísticas na época da semeadura e da colheita (CANDEIA, 2008).

A soja possui excelente capacidade de adaptação, semelhante ao cultivo de feijão, preferindo terras sílico-argilosas férteis, nunca úmidas e nem ácidas, podendo ainda ser semeadas duas vezes ao ano (setembro-outubro e fevereiro-março). O grão possui textura macia, sabor pouco amargo, elevados teores de ácido ascórbico e β -Caroteno e baixas quantidades de fatores antinutricionais, com 17-19% de proteínas e 35-40% de gordura (CANDEIA, 2008).

A soja é um grão muito versátil que dá origem a produtos e subprodutos muito usados pela agroindústria, indústria química e de alimentos. Na alimentação humana, a soja entra na composição de vários produtos embutidos, em chocolates, temperos para saladas, entre outros produtos (EMBRAPA, 2011).

A proteína de soja é a base de ingredientes de padaria, massas, produtos de carne, cereais, misturas preparadas, bebidas, alimentação para bebês e alimentos dietéticos. A soja também é muito usada pela indústria de adesivos e nutrientes, alimentação animal,

adubos, formulador de espumas, fabricação de fibra, revestimento, papel, emulsão de água para tintas(EMBRAPA, 2011). Seu uso mais conhecido, no entanto, é como óleo refinado, obtido a partir do óleo bruto. Nesse processo, também é produzida a lecitina, um agente emulsificante (substância que faz a ligação entre a fase aquosa e oleosa dos produtos), muito usada na fabricação de salsichas, maioneses, achocolatados, entre outros produtos (EMBRAPA, 2011).

Cerca de 99% dos triacilglicerídeos presentes no óleo de soja , são compostos pelos ácidos graxos: esteárico, linolênico, palmítico, oléico e linoléico, conforme pode ser observado na tabela 1. Além disso, ainda existem pequenas quantidades de componentes não-glicerídicos, tais como: fitoesteróis, ceras, hidrocarbonetos, carotenóides, tocoferóis e fosfatídeos (ANVISA, 2011).

Tabela 1: Composição em ácidos graxos do óleo de Soja (fonte: ANVISA)

ÁCIDOS GRAXOS	ESTRUTURA	VALORES DE REFERÊNCIA (%)
-	C<14	< 0,1
Ácido Mirístico	C14:0	< 0,5
Ácido Palmítico	C16:0	7,0 - 14,0
Ácido Palmitoleico	C16:1	< 0,5
Ácido Esteárico	C18:0	1,4 - 5,5
Ácido Oleico (Ômega 9)	C18:1	19,0 - 30,0
Ácido Linoleico (Ômega 6)	C18:2	44,0 - 62,0
Ácido Linolênico (Ômega 3)	C18:3	4,0 - 11,0
Ácido Araquídico	C20:0	< 1,0
Ácido Eicosenoico	C20:1	< 1,0
Ácido Behênico	C22:0	< 0,5

No Brasil, a introdução da soja iniciou-se com os primeiros materiais genéticos vindos dos Estados Unidos e testados no estado da Bahia em 1882, trazida por Gustavo Dutra (professor da Escola de Agronomia da Bahia), a fim de estudar o cultivo como uma cultura forrageira.

A CONAB aponta a região centro-oeste como a maior produtora de soja no Brasil, com destaque para o estado do Mato Grosso (1º lugar na produção de soja do Brasil), que aumentou sua produção para 16,3 milhões de toneladas (safra 2009) (CONAB, 2011). O estado do Paraná assume o 2º lugar na produção de soja, com uma produção de aproximadamente 11,7 milhões de toneladas, e o Rio Grande do Sul o 3º lugar ficando com 9,5 milhões de toneladas. Juntos eles representam aproximadamente 70% da produção nacional (CISOJA., 2011). A figura 14 ilustra os principais Estados produtores de grãos e o avanço das fronteiras agrícolas em direção ao Norte/Nordeste brasileiro.

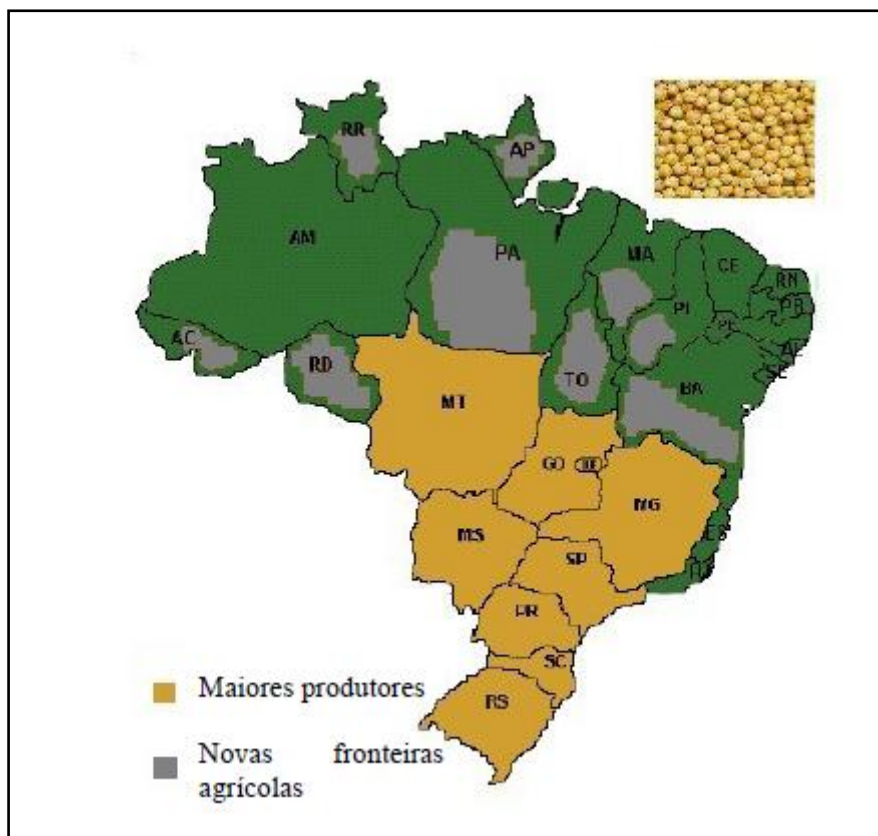


Figura 14: Mapa da Fronteira Agrícola Brasileira correspondente à Produção de Soja –
Fonte: (CANDEIA, 2008)

Portanto, o óleo de soja, que surgiu como um subproduto do processamento do farelo tornou-se um dos líderes mundiais no mercado de óleos. O mesmo possui inúmeras aplicabilidades sendo também fonte de matéria-prima para as margarinas, maionese, etc. A sua mais recente aplicação é para a produção de biodiesel (CANDEIA, 2008).

1.2.6- Produção e otimização de biodiesel

A quimiometria pode ser definida como a aplicação de métodos matemáticos, estatísticos e de lógica formal para o tratamento de dados químicos, de forma a extrair maior número de informações e resultados analíticos estatisticamente parametrizados. Conforme o objetivo do estudo, a quimiometria pode ser caracterizada em algumas

áreas de aplicação como: processamento de sinais analíticos, planejamento e otimização de experimentos, conhecimento de padrões e classificação de dados, calibração multivariada e métodos de inteligência artificial (MASSART, 1998).

Planejamentos experimentais são usados para obter um método com características desejáveis de maneira eficiente. Isso significa entender o efeito dos fatores (experimentos para triagem) e modelar a relação entre as matrizes X e Y (metodologia de superfície de resposta)(TEÓFILO e FERREIRA, 2006).

Um experimento para triagem é realizado com o interesse de determinarem-se as variáveis experimentais e as interações entre variáveis que têm influência significativa sobre as diferentes respostas de interesse.

Após selecionar as variáveis que são possíveis de serem estudadas e que provavelmente interferem no sistema, é preciso avaliar a metodologia experimental (tempo, custo...). As variáveis que não forem selecionadas devem ter seus valores fixados durante todo o experimento.

Em uma etapa seguinte, deve-se escolher qual planejamento usar para estimar a influência ou efeito das diferentes variáveis no resultado realizando um número reduzido de experimentos. No estudo de triagem, as interações entre as variáveis (interações principais) e de segunda ordem, obtidas normalmente pelos planejamentos fatoriais completos ou fracionários, são de extrema importância para a compreensão do comportamento do sistema(TEÓFILO e FERREIRA, 2006).

Após a realização dos experimentos de triagem, os fatores (variáveis) significativos são selecionados e uma metodologia de análise de superfície de resposta pode ser feita para otimização do experimento. Nesse sentido, otimizar significa encontrar os valores das variáveis que irão produzir a melhor resposta desejada, isto é, encontrar a região ótima na superfície definida pelos fatores (SANTOS, D. Q., 2010).

A metodologia de superfície de resposta baseia-se na construção de modelos matemáticos empíricos que geralmente empregam funções polinomiais lineares ou quadráticas para descrever o sistema estudado e, conseqüentemente, dão condições de

explorar, ou seja, modelar e deslocar o sistema até sua otimização (SANTOS, D. Q., 2010).

Um planejamento experimental construído para estimar coeficientes, segundo algum modelo aproximado, deve reunir certos critérios desejáveis, sendo os principais: proporcionar boas estimativas para todos os coeficientes exigindo poucos experimentos e fornecer condições de avaliação dos coeficientes e do modelo, ou seja, da regressão e da falta de ajuste (TEÓFILO e FERREIRA, 2006)

No presente trabalho realizou-se apenas a triagem entre as variáveis: tempo de reação, velocidade de rotação, razão molar (etanol: óleo e metanol:óleo), tipo de catalisador, concentração do catalisador e temperatura, através do planejamento fatorial fracionário 2^{6-2} em duplicata, resultando em 32 experimentos para cada planejamento realizado.

1.2.7- Propriedades e Especificações

O biodiesel é produzido das mais variadas fontes de óleos vegetais, gorduras animais e/ou residuais, e estas, por sua vez, são de origem e características físico-químicas diversificadas. Faz-se necessária, uma padronização do controle de qualidade para o combustível, com o intuito de garantir um bom desempenho do motor a diesel, sem que este sofra não-conformidade. Logo, a padronização é um pré-requisito para que o produto desejado (por exemplo, biodiesel), seja introduzido no mercado comercial. Deste modo, países como: a Alemanha, Áustria, Itália, França, República Tcheca e os Estados Unidos estabeleceram padrões e diretrizes para a qualidade do biodiesel (CANDEIA, 2008).

No Brasil, as especificações foram editadas pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), com as portarias: nº 240 (a qual consiste do uso de combustíveis não especificados, isto é, aquelas cujas características não estão definidas por dispositivos legais expedidos pela ANP), e a de nº 255 (trata das limitações que oferece para o aproveitamento de todos os óleos vegetais que se

encontram disponíveis no território nacional. No entanto, é importante frisar que a especificação define a qualidade do produto a ser utilizado puro, ou seja, sem a sua diluição com diesel de petróleo). Essas portarias foram baseadas nas normas da Alemanha (DIN) e dos Estados Unidos (ASTM), entretanto, a regulamentação da produção, comercialização e o uso do biodiesel, ainda encontram-se em fase de questionamentos em alguns itens impostos na especificação brasileira (ALBUQUERQUE, 2006; ANP., 2008).

Os parâmetros de qualidade atribuídos ao biodiesel podem ser definidos em dois grupos, que são: parâmetros gerais, ou seja, características físico-químicas (índice de cetano, ponto de fulgor, viscosidade, destilação, e outros), e a composição química e pureza dos ésteres alquílicos dos ácidos graxos (glicerina livre e total, índice de iodo, quantidade de mono-, di-, e triacilglicerídeos etc.)(MITTELBAACH, 1996).

Diante de todos estes parâmetros, a preocupação maior é com a estabilidade oxidativa. De fato, o biodiesel quando oxidado pode conduzir à formação de ácidos orgânicos, água, peróxidos e produtos de polimerização, que são responsáveis pelo ataque de peças do motor, reduzindo o seu tempo de vida útil. A tabela 2 ilustra os principais problemas e falhas em motores a diesel que utilizam o biodiesel como combustível (CANDEIA, 2008).

Tabela 2: Principais falhas nos motores a Diesel(CANDEIA, 2008)

Característica do Combustível	Efeito	Falha
Ésteres metílicos de ácidos graxos	Causa a corrosão e Ruptura dos elastômeros.	Fuga de combustível.
Metanol livre	Corrói o alumínio e o zinco; Baixa o ponto de inflamação.	Corrosão.
Catalisador	Compostos de sódio e potássio; Partículas sólidas.	Entupimento dos injetores.
Água dissolvida	Formação de ácidos graxos.	Entupimento dos filtros.
Água livre em misturas	Corrosão; Permite a existência de bactérias; Aumenta a condutividade elétrica.	Corrosão e Formação de depósitos.
Glicerina livre, mono e diglicerídeos	Corrói metais não ferrosos; Ensopa os filtros de celulose; Sedimentação em partes móveis.	Entupimento dos filtros e Coquefação nos injetores.
Ácidos graxos livres	Promove a corrosão do zinco; Formação de sais de ácidos graxos e de outros compostos orgânicos.	Corrosão, entupimento dos filtros e formação de depósitos.
Alta viscosidade	Gera excessivo calor, localizado nas bombas de distribuição; Maior tensão entre componentes.	Falhas em bombas e pobre atomização do combustível.
Impurezas sólidas	Problemas de lubricidade.	Reduzido tempo de serviço.
Produtos de envelhecimento		
Ácidos corrosivos (fórmico & acético)	Corrói todas as partes metálicas.	Corrosão.
Produtos de polimerização	Forma depósitos.	Entupimento dos filtros e Formação de depósitos.

1.2.8- Metanol x Etanol

Devido a razões técnicas e econômicas, as indústrias produtoras de biodiesel utilizam com mais frequência o álcool metílico no processo de produção do biodiesel (SILVA, 2010). O metanol possui uma cadeia mais curta que o etanol, além de uma maior polaridade, o que facilita no processo da separação entre os ésteres e a glicerina. Já o etanol, dispõe de uma cadeia maior que o metanol, tornando os ésteres etílicos mais

miscíveis na glicerina, prejudicando o processo de separação das fases (CANDEIA, 2008). No entanto o metanol apresenta varias desvantagens, tais como sua alta toxicidade, é obtido a partir de fontes não renováveis e além disso o Brasil não é auto-suficiente na produção(SILVA, 2010).

Embora o etanol tenha um maior custo por tonelada, a produção de biodiesel pela rota etílica é atraente sob o ponto de vista estratégico, devido ao Brasil ser o maior produtor mundial de etanol. Quanto aos aspectos ambientais, o etanol não é tóxico e além disso é obtido a partir de fontes renováveis (SILVA, 2010).

2. OBJETIVOS:

Objetivo geral

Avaliar as variáveis e as interações entre as variáveis que tem influência significativa no processo de transesterificação metílica e etílica do óleo de soja, realizando dois planejamentos experimentais fatorial fracionário para a rota metílica e dois para a rota etílica.

Objetivos específicos

1. Caracterizar o óleo de soja a ser utilizado como matéria-prima para a produção de biodiesel;
2. Produzir biodiesel a partir do óleo de soja pelo processo de transesterificação etílica e metílica comparando os catalisadores KOH e NaOH.
3. Produzir biodiesel a partir do óleo de soja pelo processo de transesterificação etílica e metílica comparando os catalisadores KOH com EtOK para a rota etílica, e os catalisadores KOH com MetOK para a rota metílica;
4. Estudar a influência das variáveis de processo para cada reação de transesterificação descrita acima;

5. Caracterização físico-química dos biodieseis obtidos em cada processo de obtenção de biodiesel descrito.

3. PARTE EXPERIMENTAL:

3.1 - Reagentes

Tabela 3: Reagentes utilizados

Reagente	Marca	Pureza
Ácido Clorídrico P.A	Vetec	37%
Éter	Vetec	99,5%
Etanol	Vetec	99,8%
Metanol	Vetec	99,9%
NaOH	Vetec	98%
KOH	Vetec	85%
Etóxido de Potássio	Sigma Aldrich	95%
Metóxido de Potássio	Sigma Aldrich	95%

3.2- Equipamentos

Tabela 4: Equipamentos utilizados

Equipamento	Marca	Modelo
Titulador Coulométrico Karl Fisher	Metrohm	831 KF
Densímetro	Kyoto	DA-500
Rancimat	Metrohm	743
Titulador Automático	Metrohm	Titrimo Plus 848
Viscosímetro Automático	Houillon Instrumentos	ISL

3.3- Caracterização do óleo e do biodiesel

O óleo de soja foi submetido às análises: índice de refração (40 °C), índice de saponificação; índice de acidez; índice de umidade; massa específica a 20 °C; viscosidade cinemática a 40 °C; estabilidade oxidativa, resíduo de carbono.

As mesmas análises foram feitas para o biodiesel obtido a partir da melhor condição experimental, exceto as análises índice de refração e índice de saponificação.

As propriedades índice de refração (40 °C), índice de saponificação, índice de acidez foram determinadas de acordo com as normas da American Oil Chemists Society (FIRESTONE, 1997). O índice de umidade foi determinado segundo norma ASTM D-6304, utilizando-se titulador coulométrico de Karl Fischer modelo 831 KF. A massa específica foi determinada de acordo com a norma ASTM D-4052, correspondente à norma ABNT NBR 14065, com densímetro DA-500-Kyoto. A viscosidade cinemática a 40°C foi determinada conforme normas ASTM D-445 e ASTM 446. A estabilidade oxidativa foi analisada pelo método EN 14112, utilizando-se um equipamento Rancimat 743.

3.3.1- Índice de refração a 40⁰ C

O índice de refração é característico para cada tipo de óleo, dentro de certos limites. Está relacionado com o grau de saturação das ligações, mas é afetado por outros fatores tais como: teor de ácidos graxos livres, oxidação, peróxidos e outros componentes.

Para realizar a análise é preciso que primeiro seja feito o ajuste da aparelhagem de modo que o refratômetro de Abbé possua um sistema de circulação de água a 20⁰C, fazendo que a água circule por meio dos prismas deixando a amostra a essa temperatura, além disso, utiliza-se uma lâmpada de vapor de sódio como fonte de luz, emitindo um comprimento de onda de 589,3 nm nos prismas do refratômetro.

Depois de estabilizada a temperatura do sistema, limpou-se os prismas com um pedaço de algodão embebido em acetona. Certificou-se que os prismas estivessem limpos e completamente secos e então colocou-se no prisma inferior algumas gotas. O prisma foi fechado e travado. Deixou-se por 1 a 2 minutos para que a amostra atingisse o equilíbrio térmico e então ajustou-se o aparelho de modo a obter uma leitura mais distinta possível e foi realizada a leitura da escala.

3.3.2- Índice de saponificação

Pesou-se 5g da amostra, e transferiu-se para um balão de fundo redondo de 250 mL. Adicionou-se então, 50 mL de uma solução alcoólica de KOH 4% (m/v).

O balão foi conectado em um condensador e utilizando uma manta de aquecimento, o sistema foi mantido em refluxo por 30 minutos.

Ao término do tempo, foi adicionado 3 gotas da solução de fenolftaleína e, ainda quente, titulou-se a mistura utilizando uma solução padrão de HCl a 0,5 mol.L⁻¹ até o desaparecimento da coloração rósea.

O índice de saponificação é calculado de acordo com a equação 1:

$$\text{Índice de saponificação} = \frac{D \cdot V}{W}$$

onde:

D = Diferença entre o número de mililitros gastos da solução de $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ de HCl exigidos para a amostra e na média do que é necessário para os dois brancos.

V = Concentração de $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ de KOH expressado como miligramas de KOH por mililitros.

W = Peso da amostra em gramas

3.3.3- Índice de acidez

Pesou-se 2 g da amostra em um erlenmeyer. Adicionou-se 25 mL de solução de éter-álcool (2:1), previamente neutralizada com uma solução de hidróxido de sódio $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. Em seguida, foram adicionadas 2 gotas de indicador fenolftaleína. Titulou-se com solução de NaOH $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ até atingir a coloração rósea. Anotou-se o volume de solução de NaOH necessário para titular a solução.

O índice de acidez foi calculado a partir da equação:

$$IA = \frac{V \times f \times 5,61}{P}$$

ONDE:

V = volume (mL) da solução de hidróxido de sódio $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ gasto na titulação

F = fator da solução de hidróxido de sódio

P = massa (g) da amostra.

3.3.4- Índice de Umidade

O teor de água do óleo e dos biodieseis metílicos e etílicos deste óleo foi determinado com base no método da ASTM D-6304.

Uma alíquota de amostra foi injetada dentro do vaso de titulação de um aparelho Karl Fischer Coulométrico, figura 15, na qual o iodo para a reação Karl Fischer foi gerado coulometricamente no anodo. Quando toda água foi titulada, excesso de iodo foi detectado por um detector de ponto final eletrométrico e a titulação finalizada, de acordo com a configuração do aparelho. Baseado na estequiometria da reação, 1 mol de iodo reage com 1 mol de água. Então, a água é quantificada de acordo com a Lei de Faraday, da eletrólise. A lei diz que o avanço de uma reação em um eletrodo é diretamente proporcional à quantidade de eletricidade que passa por ele. Para a alteração química de cada mol é dada pela equação 1:

$$m = \left(\frac{Q}{F}\right) \times \left(\frac{M}{z}\right) \rightarrow Q = i \times t \quad \text{Equação 1}$$

m: massa da substância alterada no eletrodo

Q: carga elétrica total passada através da substância

F: 96485 C mol⁻¹ = Constante de Faraday

M: massa molar da substância

z: número da valência iônica da substância

i: corrente elétrica

t: tempo

Registrou-se o resultado em mg.kg⁻¹



Figura 15: Aparelho de Karl Fischer utilizado para determinação de água nos óleos e biodieseis.

3.3.5- Massa específica a 20⁰C

A densidade foi determinada utilizando um picnômetro calibrado de 25 mL em um banho termostático a 20,0⁰C e determinando a massa do conjunto em uma balança semi-analítica.

Calibração:

Primeiramente pesou-se cuidadosamente o picnômetro vazio e seco. A sua massa foi então anotada. Para transportar o picnômetro utilizou-se um pedaço de papel ou uma garra.

O picnômetro foi então completado com água destilada. Tampou-se o picnômetro de maneira que o excesso de água escorresse pelo capilar. Verificou-se se bolhas de ar não ficaram aprisionadas no interior do picnômetro. Aguardou-se 15 minutos para que o equilíbrio térmico fosse atingido.

Pesou-se o picnômetro com água. A massa foi anotada. Repetiu-se a pesagem mais duas vezes retirando o picnômetro da balança a cada pesagem. A diferença entre

essa massa e a massa do picnômetro vazio permitiu determinar a massa de água contida no picnômetro e por meio da densidade determinou-se o volume do picnômetro.

$$V_{\text{picnômetro}} = \frac{\Delta M}{D}$$

ONDE: ΔM = Diferença de massa entre o Picnômetro cheio de água e vazio.

D = Densidade da água a 20°C.

Determinação da massa da amostra

- A determinação da massa da amostra foi feita do mesmo modo da calibração, contudo utilizou-se a amostra ao invés de água destilada.

3.3.6- Viscosidade Cinemática a 40°C

Viscosidade cinemática é a medida da resistência ao escoamento sob ação da gravidade de certa massa de fluido em relação ao seu volume, ou seja, é a razão entre a viscosidade dinâmica e a massa específica do fluido. A amostra foi homogeneizada no frasco original e, após, foi filtrada através de uma peneira de 75µm (200mesh). Em seguida, amostra foi analisada de acordo com o guia rápido do fabricante do equipamento, figura 16.



Figura 16: Analisador de viscosidade automático utilizado para determinação de viscosidade do óleo e dos biodíeseis.

3.3.7- Estabilidade Oxidativa

A medida de estabilidade à oxidação foi feita pelo equipamento Biodiesel Rancimat 873 da Metrohm e operado através do auxílio do software Biodiesel Rancimat 873 Control, realizando as análises de acordo a norma EN14112.

Nesse aparelho a amostra é prematuramente envelhecida por um processo de decomposição térmico e oxidativo provocado em um tubo aquecido a 110°C e uma vazão de ar atmosférico seco de 10L/h, por um sistema conforme a figura 17.

Os produtos formados pela decomposição são soprados por um fluxo de ar dentro de uma célula de medição abastecida por água destilada. O tempo de indução é determinado pela medida de condutividade. A avaliação é completamente automática.

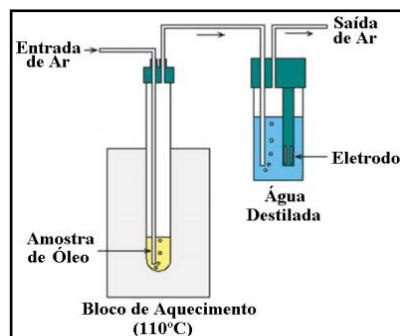


Figura 17: Esquema de funcionamento do Biodiesel Rancimat 873

3.3.8- Resíduo de Carbono

Primeiramente, o cadinho de porcelana foi aquecido em uma mufla a 550°C mantendo-o assim por no mínimo 1 hora. Desligou-se a mufla e aguardou-se até que a mufla resfriasse à temperatura ambiente.

Em seguida, após seu resfriamento o cadinho foi transferido para um dessecador utilizando uma garra metálica, e após 1 hora no dessecador, o mesmo foi pesado e a Massa Inicial foi determinada. Posteriormente, adicionou-se ao cadinho cerca de 50g da amostra e retornou-o à mufla a fim de realizar outro aquecimento à 550°C, mantendo-o até a carbonização de todo o material. Após a carbonização, desligou-se a mufla e aguardou-se o resfriamento do aparelho.

O cadinho foi transferido para um dessecador, mantendo-o ali por mais 1 hora, sendo, em seguida pesado determinando a Massa Final.

3.4- Transesterificação do óleo de soja

Foi utilizado óleo comercial de soja, refinado, marca Liza, para uso doméstico, de embalagem de 900 mL, industrialmente processado pela Cargill Agrícola SA. A composição em ácidos graxos do óleo é apresentada na tabela 5.

O catalisador foi adicionado ao solvente e a mistura foi agitada, até a completa dissolução do catalisador. Essa mistura foi transferida para um erlenmeyer de 250 mL e o óleo foi adicionado ao mesmo. A transesterificação foi então realizada obedecendo as condições experimentais descritas nos planejamentos experimentais (itens 3.3.1, 3.3.2, 3.3.3, 3.3.4).

Após a reação de transesterificação o sistema resultou em duas fases sendo a parte superior formada pelo biodiesel impuro e a parte inferior glicerina.

O biodiesel foi removido da mistura e em seguida foi lavado 5 vezes com água a 80 °C na proporção de 1/3 do volume de biodiesel a ser lavado a fim de remover impurezas presentes. Para a secagem do biodiesel o mesmo foi colocado sob rota-
evaporação.

Tabela 5: Composição de ácidos graxos no óleo de soja

ÁCIDOS GRAXOS	ESTRUTURA	VALORES DE REFERÊNCIA (%)
-	C<14	< 0,1
Ácido Mirístico	C14:0	< 0,5
Ácido Palmítico	C16:0	7,0 - 14,0
Ácido Palmitoleico	C16:1	< 0,5
Ácido Esteárico	C18:0	1,4 - 5,5
Ácido Oleico (Ômega 9)	C18:1	19,0 - 30,0
Ácido Linoleico (Ômega 6)	C18:2	44,0 - 62,0
Ácido Linolênico (Ômega 3)	C18:3	4,0 - 11,0
Ácido Araquídico	C20:0	< 1,0
Ácido Eicosenoico	C20:1	< 1,0
Ácido Behênico	C22:0	< 0,5

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

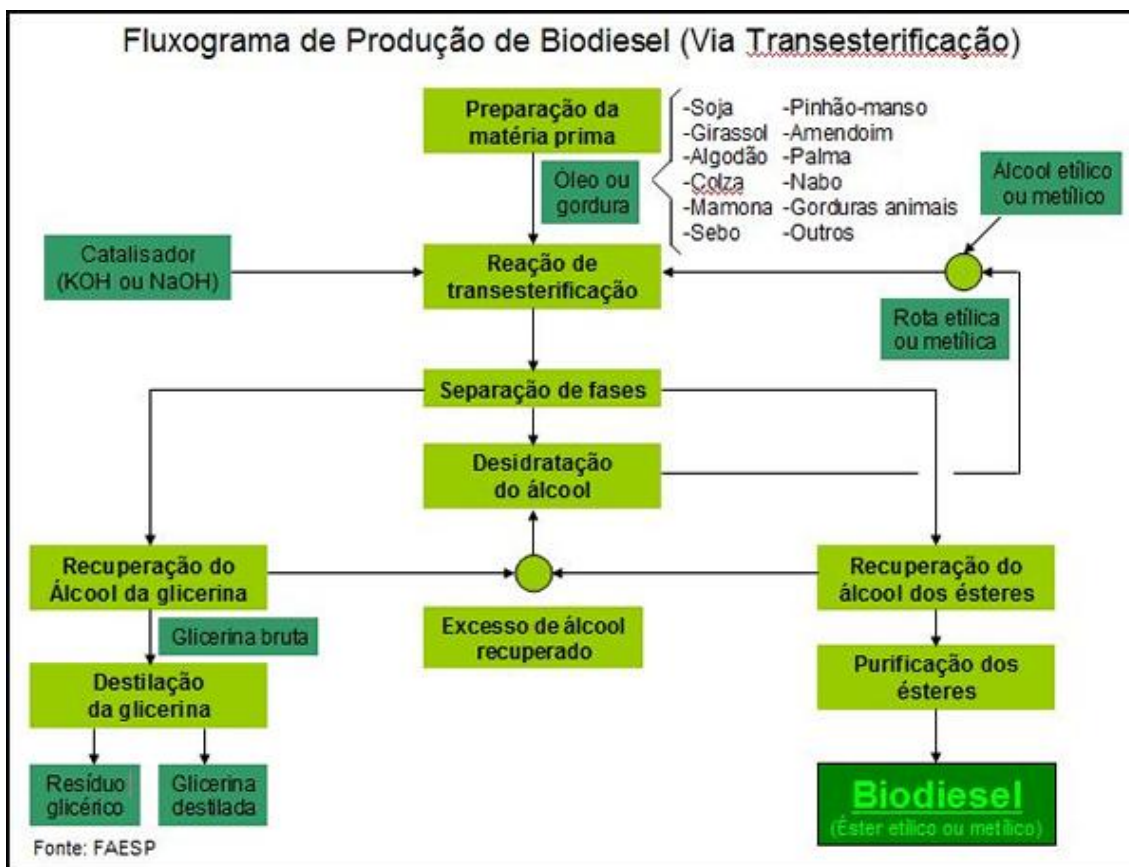


Figura 18: Fluxograma da produção de biodiesel por transesterificação

3.4.1- Planejamento experimental para a transesterificação etílica do óleo de soja usando como catalisadores NaOH e KOH.

Para determinação das condições experimentais que possibilitem o aumento do rendimento na síntese de ésteres resultantes da reação de transesterificação, foi realizado um planejamento experimental fatorial fracionário, em duplicata. A opção utilizada no experimento foi 2^{6-2} , que é muito interessante para uma investigação, reduzindo o número de ensaios. Este planejamento não é completamente saturado, não misturando efeitos principais com 1º ordem, o que garante a confiança nos cálculos dos efeitos das variáveis na resposta analisada, sem perda na qualidade estatística das informações. A tabela 6 apresenta os valores usados em cada nível das variáveis estudadas. Os valores usados em cada nível foram escolhidos baseados em trabalhos já descritos na literatura (BONDIOLI e DELLA BELLA, 2005; SHARMA, 2008).

Tabela 6: Valores usados em cada nível das variáveis estudadas na transesterificação etílica do óleo de soja no planejamento experimental

Variáveis	Níveis	
	-1	+1
(1)Tempo (minutos)	30	60
(2)Velocidade de rotação (rpm)	100	400
(3)Razão molar (etanol:óleo)	9:1	12:1
(4)Tipo de Catalisador	KOH	NaOH
(5)Porcentagem de Catalisador	0,5	1,5
(6)Temperatura (°C)	35	55

3.4.2- Planejamento Experimental para a transesterificação etílica do óleo de soja usando como catalisadores KOH e etóxido de potássio.

Os valores usados em cada nível das variáveis estudadas no processo de transesterificação etílica estão descritos na tabela 7.

Tabela 7: Valores usados em cada nível das variáveis estudadas na transesterificação etílica do óleo de soja no planejamento experimental.

Variáveis	Níveis	
	-1	+1
(1) Tempo (min)	30	60
(2) Velocidade de rotação (rpm)	100	400
(3) Razão molar (etanol:óleo)	9:1	12:1
(4) Tipo de catalisador	KOH	KEtox
(5) Porcentagem de catalisador	0,2 %	0,8 %
(6) Temperatura (°C)	35	55

3.4.3- Planejamento Experimental para a transesterificação metílica do óleo de soja usando como catalisadores NaOH e KOH.

Tabela 8: Valores usados em cada nível das variáveis estudadas na transesterificação metílica do óleo de soja no planejamento experimental.

Variáveis	Níveis	
	-1	+1
(1)Tempo (minutos)	30	60
(2)Velocidade de rotação (rpm)	100	400
(3)Razão molar (metanol:óleo)	6:1	9:1
(4)Tipo de Catalisador	KOH	NaOH
(5)Porcentagem de Catalisador	0,2	0,8
(6)Temperatura (°C)	35	55

3.4.4- Planejamento Experimental para a transesterificação metílica do óleo de soja usando como catalisadores KOH e metóxido de potássio.

Tabela 9: Valores usados em cada nível das variáveis estudadas na transesterificação metílica do óleo de soja no planejamento experimental.

Variáveis	Níveis	
	-1	+1
(1)Tempo (minutos)	30	60
(2)Velocidade de rotação (rpm)	100	400
(3)Razão molar (metanol:óleo)	6:1	9:1
(4)Tipo de Catalisador	KOH	KMetox
(5)Porcentagem de Catalisador	0,2	0,8
(6)Temperatura (°C)	35	55

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES:

4.1- Caracterização físico-química do óleo

A qualidade do óleo de soja é descrita em termos da suas propriedades físico-químicas. A qualidade do óleo a ser utilizada afeta diretamente a qualidade e o rendimento do biodiesel. Os valores correspondentes são mostrados na tabela 10.

Tabela 10: Algumas propriedades físico-químicas do óleo de soja

Propriedades Físicas	Unidades	Valor	Desvio Padrão	Valor de referência
Índice de Refração (40 °C)		1,4694	0,0002	1,465-1,475
Índice de Saponificação	KOH, mg.g ⁻¹	186	4	180-200
Índice de Acidez	mg KOH/g óleo	0,060	0,007	< 0,3
Umidade	mg/Kg	742	30	<5000
Massa específica	Kg/m ³	919,6	----	0,916 - 0,922
Viscosidade Cinemática	mm ² /s	30,58	0,02	----
Estabilidade Oxidativa	Horas	12,52	0,07	----

O valor de referência para o índice de refração dado pela ANVISA (Agência Nacional de Vigilância Sanitária, 2010) para óleo de soja refinado é entre 1,465 e 1,475, o que demonstra de acordo com os valores encontrados que o óleo utilizado apresenta alto grau de pureza.

O índice de saponificação encontra-se dentro dos limites de especificação para óleo refinado (Agência Nacional de Vigilância Sanitária, 2010).

Frascari e colaboradores (DARIO FRASCARI, 2008) citaram valores (0,07 mg KOH/g) de índice de acidez em outras oleaginosas, muito próximo do encontrado na Tabela 3. Na especificação da ANVISA (Agência Nacional de Vigilância Sanitária, 2010) para óleo refinado o índice de acidez tem de ser menor que 0,3 mg KOH/g.

A densidade do óleo de soja diferiu um pouco da citada por Sinha e colaboradores (SINHA, 2008) que é 933,0 kg m⁻³. A umidade do óleo de soja encontra-se em valores considerados bons para a reação de transesterificação alcalina.

Embora não exista especificação oficial para a produção de biodiesel a partir de óleos de plantas, relata-se que altas taxas de acidez e umidade podem reduzir o rendimento da reação e que os valores aceitáveis para a produção de biodiesel são 2,0 mg KOH/g (CAVALCANTE; CANAKCI e GERPEN, 2001) e teor de água menor que

5000 mg kg⁻¹ (CAVALCANTE; CANAKCI e GERPEN, 2001; PATIL e DENG, 2009). Na caracterização do óleo de soja, obteve-se índice de acidez 0,060 mg KOH g⁻¹ e teor de umidade 742 mg kg⁻¹, portanto, nestes valores tais propriedades não afetariam o rendimento da reação.

4.2- Planejamento experimental

4.2.1- Otimização da rota etílica utilizando KOH e NaOH como catalisadores

Na tabela 11, encontram-se todos os ensaios realizados conforme o planejamento experimental 2⁶⁻², e os respectivos valores de rendimento em massa do processo de transesterificação etílica do óleo de soja, usando como catalisadores KOH e NaOH. O rendimento em massa do processo foi obtido através da estequiometria da reação de transesterificação (1 mol óleo → 3 mols éster)

Tabela 11: Planejamento experimental da transesterificação etílica do óleo de soja empregando KOH e NaOH como catalisadores

Ensaio	Tempo (min)	Rotação (rpm)	Razão molar (etanol:óleo)	Tipo de catalisador	Concentração do catalisador (%)	Temperatura (°C)	Rendimento I (%)	Rendimento II (%)
1	30 (-1)	100(-1)	9:1 (-1)	KOH (-1)	1,5 (+1)	55 (+1)	58,5	56,3
2	30 (-1)	100(-1)	9:1 (-1)	KOH (-1)	0,5 (-1)	35 (-1)	96,0	95,4
3	30 (-1)	100(-1)	12:1(+1)	NaOH(+1)	0,5 (-1)	55 (+1)	98,5	97,6
4	60(+1)	100(-1)	12:1(+1)	KOH (-1)	1,5 (+1)	35 (-1)	0,0	0,0
5	30 (-1)	400(+1)	12:1(+1)	KOH (-1)	1,5 (+1)	55 (+1)	42,5	43,4
6	30 (-1)	400(+1)	9:1 (-1)	NaOH(+1)	0,5 (-1)	55 (+1)	84,5	87,8
7	30 (-1)	400(+1)	12:1(+1)	KOH (-1)	0,5 (-1)	35 (-1)	98,0	97,6
8	60(+1)	400(+1)	9:1 (-1)	KOH (-1)	1,5 (+1)	35 (-1)	55,0	54,7
9	60(+1)	100(-1)	9:1 (-1)	NaOH(+1)	1,5 (+1)	55 (+1)	80,0	82,4
10	30 (-1)	100(-1)	12:1(+1)	NaOH(+1)	1,5 (+1)	35 (-1)	77,0	76,3
11	30 (-1)	400(+1)	9:1 (-1)	NaOH(+1)	1,5 (+1)	35 (-1)	81,0	82,2
12	60(+1)	100(-1)	9:1 (-1)	NaOH(+1)	0,5 (-1)	35 (-1)	96,0	97,8
13	60(+1)	100(-1)	12:1(+1)	KOH (-1)	0,5 (-1)	55 (+1)	93,5	94,8
14	60(+1)	400(+1)	9:1 (-1)	KOH (-1)	0,5 (-1)	55 (+1)	94,0	96,2
15	60(+1)	400(+1)	12:1(+1)	NaOH(+1)	1,5 (+1)	55 (+1)	79,0	79,5
16	60(+1)	400(+1)	12:1(+1)	NaOH(+1)	0,5 (-1)	35 (-1)	95,0	96,1

Na figura 19 está o gráfico de Pareto que foi obtido a partir dos dados contidos na tabela 11 utilizando o planejamento fatorial fracionário, e avalia os efeitos de cada variável e suas interações, no rendimento da reação de transesterificação do óleo de soja.

Observa-se a partir do gráfico de Pareto (figura 19) que as interações dos fatores (1) e (5), (1) e (3), (2) e (4), (1) e (4) foram menores do que os de suas variáveis principais, no rendimento da transesterificação. Em razão disso, foram desconsideradas, nas análises estatísticas subsequentes.

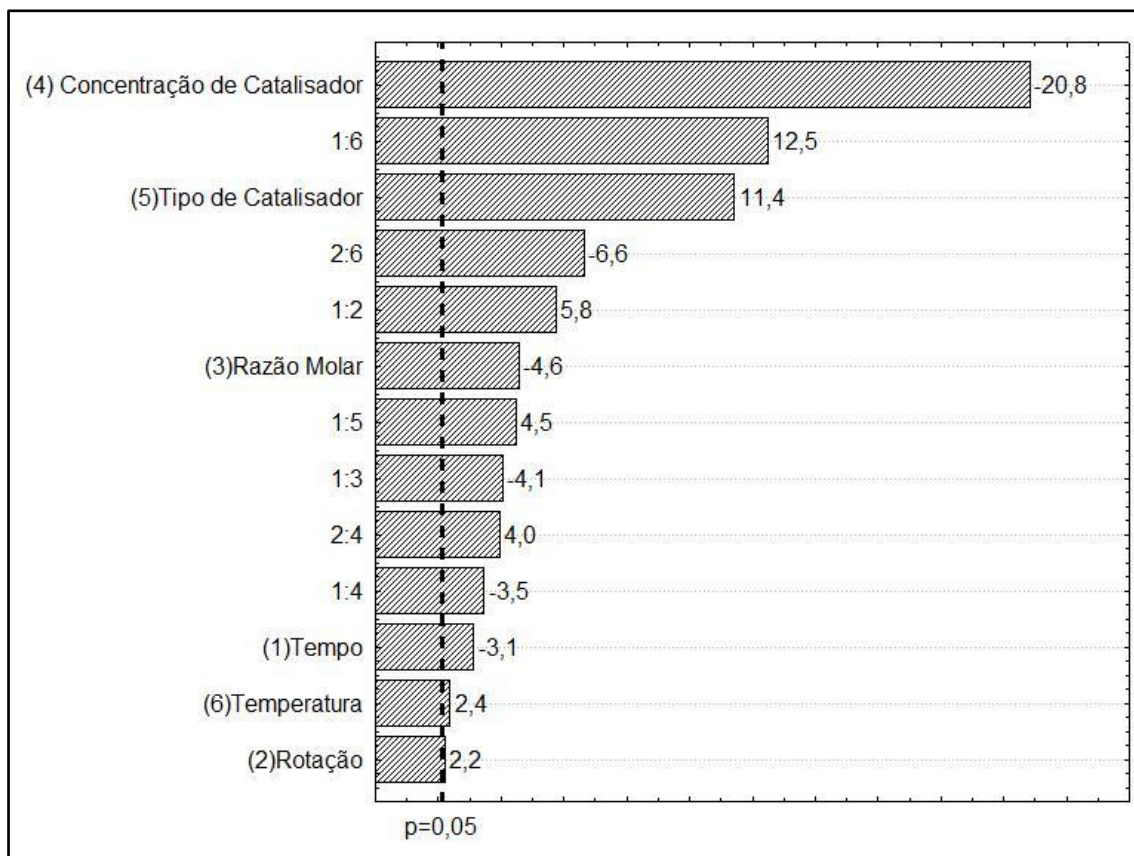


Figura 19: Gráfico de Pareto obtido a partir do tratamento experimental no processo de transesterificação do óleo de soja comparando o NaOH e KOH.

Verificou-se um decréscimo no rendimento ao incrementar o tempo de reação de 30 para 60 minutos.

Analisando o fator temperatura (6), observou-se maiores rendimentos ao se trabalhar no nível alto – (55 °C). Com isso, pode-se concluir que o equilíbrio da reação de transesterificação é deslocado no sentido de formação de produto com o aumento da temperatura.

Ao avaliar o fator rotação verificou-se um aumento no rendimento ao incrementar a rotação de 100 rpm para 400 rpm, provavelmente devido a maior interação entre as espécies presentes na reação quando se utiliza uma maior rotação.

Ao incrementar a razão 9:1 para 12:1 ocorreu uma diminuição no rendimento, provavelmente devido à formação de emulsão no sistema. O catalisador que propiciou o maior rendimento foi o KOH, quando comparado com o NaOH. Em ambos os casos o aumento da concentração destes catalisadores alcalinos provocou uma redução significativa no rendimento da reação, provavelmente devido às reações paralelas de saponificação.

As interações (1) e (6), (1) e (2) são significativas e positivas, assim, um aumento do rendimento da reação é observado quando as tendências dos efeitos individuais das variáveis principais são resguardadas. Já a interação (2) e (6) é significativa e negativa, ou seja, causa redução do rendimento da reação se obedecidas às tendências de cada um dos efeitos principais; é necessário, portanto, inverter a tendência de um desses efeitos principais, para que o rendimento da reação seja favorecido.

O Gráfico de Pareto mostra que o fator Concentração de Catalisador (5) foi o mais significativo no processo, e que ocorre uma redução no rendimento quando a porcentagem de catalisador passa de 0,5 % para 1,5% em relação à massa de óleo.

A variável tipo de catalisador (4) é também significativa no processo de transesterificação e maiores rendimentos são observados ao se utilizar KOH ao invés de NaOH.

Com a análise estatística, pôde-se determinar que nas condições de tempo 30 minutos, rotação de 100 rpm, razão molar etanol:óleo 9:1, com o catalisador KOH na concentração de 0,5% em relação a massa do óleo e na temperatura de 55°C houve uma maior produção de biodiesel etílico a partir do óleo de soja. Os parâmetros experimentais da melhor condição reacional estão dispostos na tabela 12.

Tabela 12: Melhor condição experimental obtida do Planejamento Fatorial com óleo de soja, etanol, KOH e NaOH.

Variáveis	Condição de Processo
Tempo (min)	30 minutos
Rotação (rpm)	100 rpm
Razão molar (etanol:óleo)	9:1
Tipo de Catalisador	KOH
Concentração de Catalisador (%)	0,5%
Temperatura (°C)	55 ⁰ C

4.2.2- Otimização da rota etílica do óleo de soja utilizando KOH e etóxido de potássio (EtOK) como catalisadores

Tabela 13: Planejamento experimental da transesterificação etílica do óleo de soja empregando KOH e etóxido de Potássio (EtOK) como catalisadores

Ensaio	Tempo (min)	Rotação (rpm)	Razão molar (etanol:óleo)	Tipo de catalisador	Concentração do catalisador (%)	Temperatura (°C)	Rendimento I (%)	Rendimento II (%)
1	30 (-1)	100 (-1)	9:1(-1)	EtOK(+1)	0,20(-1)	35(-1)	86,60	88,22
2	60 (+1)	100 (-1)	9:1(-1)	EtOK(+1)	0,80(+1)	35(-1)	92,41	91,56
3	30 (-1)	400 (+1)	9:1(-1)	EtOK(+1)	0,80(+1)	55(+1)	88,57	92,78
4	60 (+1)	400 (+1)	9:1(-1)	EtOK(+1)	0,20(-1)	55(+1)	86,88	86,91
5	30 (-1)	100 (-1)	12:1(+1)	EtOK(+1)	0,80(+1)	55(+1)	89,25	90,79
6	60 (+1)	100 (-1)	12:1(+1)	EtOK(+1)	0,20(-1)	55(+1)	92,39	91,22
7	30 (-1)	400 (+1)	12:1(+1)	EtOK(+1)	0,20(-1)	35(-1)	96,27	95,63
8	60 (+1)	400 (+1)	12:1(+1)	EtOK(+1)	0,80(+1)	35(-1)	91,72	91,33
9	30 (-1)	100 (-1)	9:1(-1)	KOH(-1)	0,20(-1)	55(+1)	91,67	90,69
10	60 (+1)	100 (-1)	9:1(-1)	KOH(-1)	0,80(+1)	55(+1)	97,31	96,48
11	30 (-1)	400 (+1)	9:1(-1)	KOH(-1)	0,80(+1)	35(-1)	78,97	80,17
12	60 (+1)	400 (+1)	9:1(-1)	KOH(-1)	0,20(-1)	35(-1)	91,71	90,35
13	30 (-1)	100 (-1)	12:1(+1)	KOH(-1)	0,80(+1)	35(-1)	97,36	96,98
14	60 (+1)	100 (-1)	12:1(+1)	KOH(-1)	0,20(-1)	35(-1)	95,97	95,57
15	30 (-1)	400 (+1)	12:1(+1)	KOH(-1)	0,20(-1)	55(+1)	99,18	97,95
16	60 (+1)	400 (+1)	12:1(+1)	KOH(-1)	0,80(+1)	55(+1)	73,03	76,31

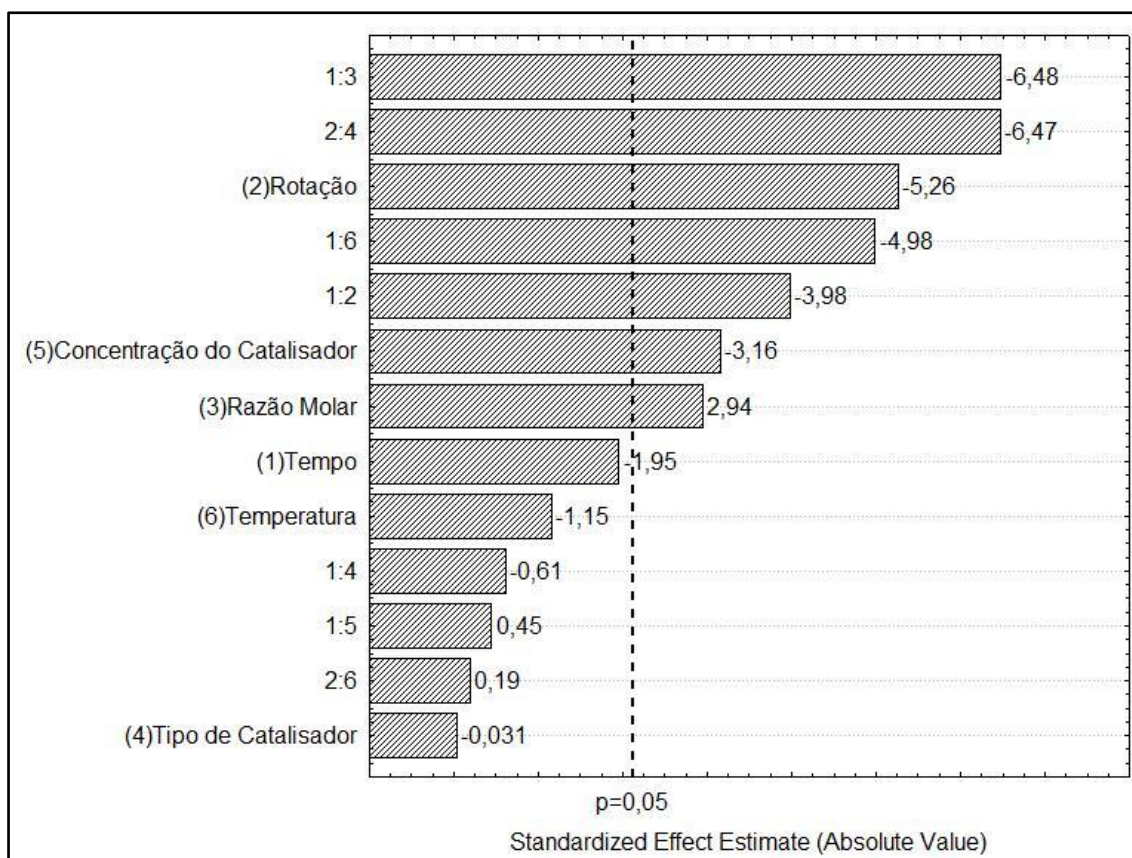


Figura 20: Gráfico de pareto obtido do planejamento fatorial fracionário da transesterificação etílica do óleo de soja, aplicando KOH e EtOK como catalisadores.

Conforme a figura 20, observamos que os efeitos por interação das variáveis (1) e (4), (1) e (5), (2) e (6), e as variáveis tipo de catalisador (4), tempo (1) e temperatura (6) não foram significativas no rendimento da transesterificação. Em razão disso, foram desconsideradas, nas análises estatísticas subsequentes.

As interações (1) e (3), (1) e (2), (1) e (6) são significativas e negativas, o que implica interpretar que a ação conjunta dos dois fatores, resguardados as tendências dos efeitos individuais das variáveis principais, induz à diminuição do rendimento da reação. Portanto, é necessário inverter a tendência da interação, para que o rendimento da reação seja favorecido. Sendo assim, para a variável tempo (1) sugere-se trabalhar no nível alto, ou seja, 60 minutos afim de favorecer o rendimento da reação.

A interação (2) e (4) também foi significativa e negativa, portanto deve-se trabalhar com EtOK, ou seja, no nível alto, para que o rendimento da reação seja favorecido.

Ao avaliar a variável rotação (2) verificou-se um decréscimo no rendimento ao incrementar a rotação de 100 rpm para 400 rpm. Assim a rotação a ser escolhida para se trabalhar é a de 100 rpm. Em relação à temperatura do processo, melhores rendimentos foram observados a 35 °C. Portanto, como o aumento da temperatura desfavoreceu o rendimento da reação de transesterificação, pode-se concluir que a reação direta foi exotérmica e seu equilíbrio foi deslocado no sentido de formação de produto com a diminuição da temperatura. Portanto, ao se trabalhar com rotações e temperaturas baixas, além de se obter um maior rendimento no processo de obtenção do biodiesel o custo energético do mesmo também é menor.

Ao incrementar a razão molar (etanol : óleo) de 9:1 para 12:1 ocorreu um aumento no rendimento. Portanto deve-se trabalhar na razão alta (12:1) para favorecer o rendimento da reação.

O aumento na concentração de catalisador de 0,2% para 0,8% em relação à massa de óleo provocou uma redução significativa no rendimento da reação, provavelmente devido às reações paralelas de saponificação.

A partir desta análise estatística, verificou-se que nas condições de tempo 60 min, rotação de 100 rpm, razão molar etanol:óleo 12:1, com o catalisador EtOK na concentração de 0,2% em relação a massa do óleo e na temperatura de 35 °C houve uma maior produção de biodiesel etílico a partir do óleo de soja conforme verifica-se na tabela 14.

Tabela 14: Melhor condição experimental obtida do Planejamento Fatorial com óleo de soja, etanol, KOH e Etóxido de Potássio

Variáveis	Condição de Processo
Tempo (min)	60 minutos
Rotação (rpm)	100 rpm
Razão molar (etanol:óleo)	12:1
Tipo de Catalisador	EtOK
Concentração de Catalisador (%)	0,2
Temperatura (°C)	35 ⁰ C

4.2.3- Otimização da rota metílica utilizando KOH e NaOH como catalisadores

Tabela 15: Planejamento experimental da transesterificação metílica do óleo de soja empregando KOH e NaOH como catalisadores.

Ensaio	Tempo (min)	Razão Molar (Metanol:óleo)	Tipo de catalisador	Concentração de Catalisador (%)	Temperatura (o C)	Rendimento I (%)	Rendimento II (%)
1	30(-1)	6(-1)	NaOH(+1)	0,20(-1)	35(-1)	89,05	92,25
2	60(+1)	6(-1)	NaOH(+1)	0,80(+1)	35(-1)	78,97	71,94
3	30(-1)	6(-1)	NaOH(+1)	0,80(+1)	55(+1)	78,14	72,45
4	60(+1)	6(-1)	NaOH(+1)	0,20(-1)	55(+1)	91,61	92,34
5	30(-1)	9(+1)	NaOH(+1)	0,80(+1)	55(+1)	87,23	86,91
6	60(+1)	9(+1)	NaOH(+1)	0,20(-1)	55(+1)	90,25	92,25
7	30(-1)	9(+1)	NaOH(+1)	0,20(-1)	35(-1)	90,29	85,91
8	60(+1)	9(+1)	NaOH(+1)	0,80(+1)	35(-1)	85,10	84,41
9	30(-1)	6(-1)	KOH(-1)	0,20(-1)	55(+1)	93,92	93,21
10	60(+1)	6(-1)	KOH(-1)	0,80(+1)	55(+1)	90,38	90,30
11	30(-1)	6(-1)	KOH(-1)	0,80(+1)	35(-1)	89,92	90,08
12	60(+1)	6(-1)	KOH(-1)	0,20(-1)	35(-1)	90,11	92,16
13	30(-1)	9(+1)	KOH(-1)	0,80(+1)	35(-1)	90,11	89,71
14	60(+1)	9(+1)	KOH(-1)	0,20(-1)	35(-1)	93,31	84,82
15	30(-1)	9(+1)	KOH(-1)	0,20(-1)	55(+1)	90,90	90,61
16	60(+1)	9(+1)	KOH(-1)	0,80(+1)	55(+1)	90,03	90,48

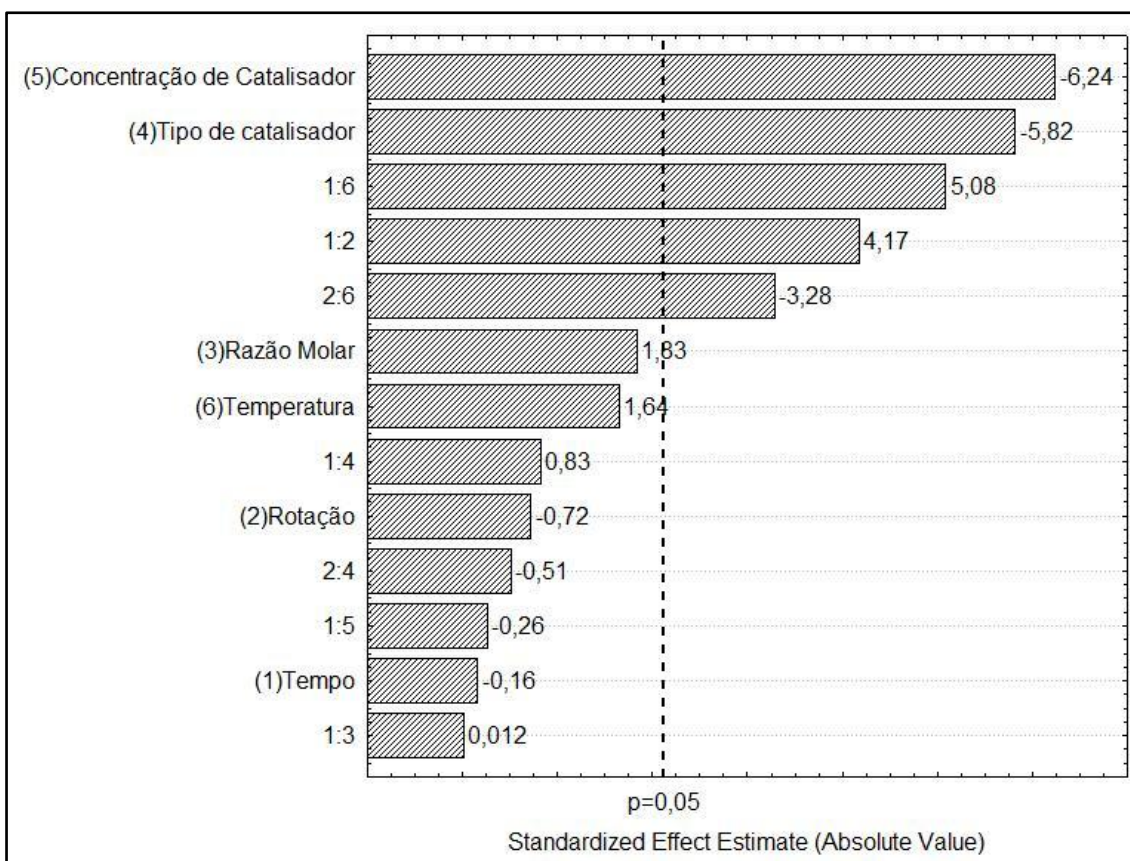


Figura 21: Gráfico de Pareto obtido a partir do planejamento experimental da transesterificação metílica do óleo de soja utilizando NaOH e KOH como catalisadores.

As interações das variáveis (1) e (4), (2) e (4), (1) e (5), (1) e (3) foram desconsideradas das análises estatísticas devido ao fato de não terem sido significativas no rendimento da reação. Além disso, as variáveis rotação (2), razão molar (3), temperatura (6) e tempo (1), não se mostraram significativas no processo.

As interações (1) e (6), (1) e (2), são significativas e positivas, isso significa que favorecem o rendimento da transesterificação do óleo de soja, já a interação (2) e (6) é significativa e negativa, portanto ocorre diminuição do rendimento se obedecidas as tendências dos efeitos individuais dos dois fatores. Caso se inverta a tendência de um desses fatores, o efeito das interações (1) e (6) ou (1) e (2) será prejudicado, como essas

interações são mais efetivas no rendimento da reação, a interação (2) e (6) foi desconsiderada.

A concentração (5) e o tipo de catalisador (4) foram os fatores mais significativos no processo de transesterificação metílica do óleo de soja. Ambos favoreceram o rendimento nos seus níveis baixos. Deve-se utilizar a concentração 0,2% de catalisador em relação à massa de óleo na transesterificação e o catalisador com melhor desempenho foi KOH.

A análise estatística, obtida do Planejamento Fatorial Fracionário, permitiu obter a melhor condição reacional para o processo de transesterificação metílica do óleo de soja quando comparou-se os catalisadores NaOH e KOH (tabela 16).

Tabela 16: Melhor condição experimental obtida do Planejamento Fatorial com óleo de soja, metanol, KOH e NaOH

Variáveis	Condição de Processo
Tempo (min)	30 minutos
Rotação (rpm)	100 rpm
Razão Molar (metanol:óleo)	6:1
Tipo de Catalisador	KOH
Concentração de Catalisador (%)	0,2%
Temperatura (°C)	55 ⁰ C

4.2.4- Otimização da rota metílica utilizando KOH e metóxido de potássio (MetOK) como catalisadores

Tabela 17: Matriz do planejamento fatorial para o óleo de soja utilizando Metanol como solvente, KOH e Metóxido de Potássio (MetOK) como catalisadores.

Ensaio	Tempo	Rotação	Razão Molar	Tipo de Catalisador	Concentração de Catalisador	Temperatura	Rendimento I	Rendimento II
1	30(-1)	100(-1)	6(-1)	MetOK(+1)	0,20(-1)	35(-1)	93,24	94,05
2	60(+1)	100(-1)	6(-1)	MetOK(+1)	0,80(+1)	35(-1)	91,61	93,15
3	30(-1)	400(+1)	6(-1)	MetOK(+1)	0,80(+1)	55(+1)	92,82	92,42
4	60(+1)	400(+1)	6(-1)	MetOK(+1)	0,20(-1)	55(+1)	95,86	94,79
5	30(-1)	100(-1)	9(+1)	MetOK(+1)	0,80(+1)	55(+1)	94,37	95,60
6	60(+1)	100(-1)	9(+1)	MetOK(+1)	0,20(-1)	55(+1)	97,23	95,99
7	30(-1)	400(+1)	9(+1)	MetOK(+1)	0,20(-1)	35(-1)	95,09	98,02
8	60(+1)	400(+1)	9(+1)	MetOK(+1)	0,80(+1)	35(-1)	94,21	93,00
9	30(-1)	100(-1)	6(-1)	KOH(-1)	0,20(-1)	55(+1)	93,92	93,21
10	60(+1)	100(-1)	6(-1)	KOH(-1)	0,80(+1)	55(+1)	90,38	90,30
11	30(-1)	400(+1)	6(-1)	KOH(-1)	0,80(+1)	35(-1)	89,92	90,08
12	60(+1)	400(+1)	6(-1)	KOH(-1)	0,20(-1)	35(-1)	90,11	92,16
13	30(-1)	100(-1)	9(+1)	KOH(-1)	0,80(+1)	35(-1)	90,11	89,71
14	60(+1)	100(-1)	9(+1)	KOH(-1)	0,20(-1)	35(-1)	93,31	84,82
15	30(-1)	400(+1)	9(+1)	KOH(-1)	0,20(-1)	55(+1)	90,90	90,61
16	60(+1)	400(+1)	9(+1)	KOH(-1)	0,80(+1)	55(+1)	90,03	90,48

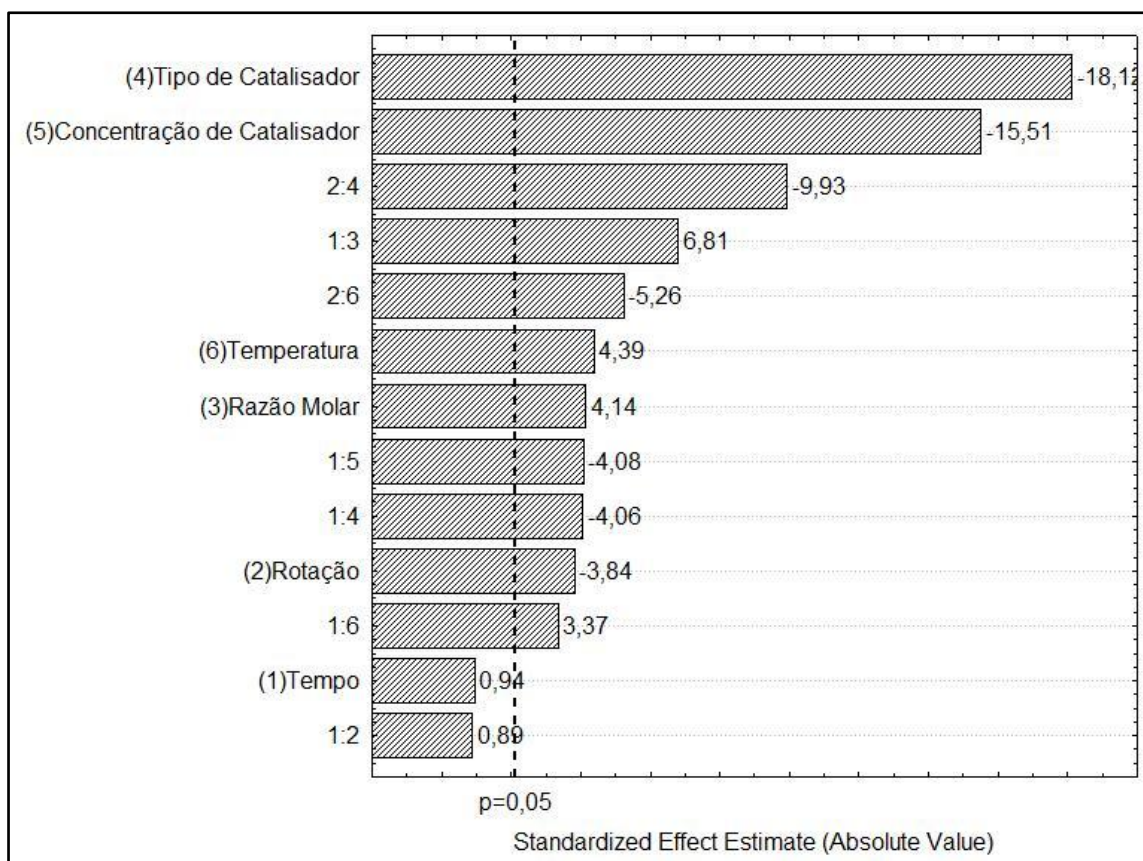


Figura 22: Gráfico de pareto obtido a partir do planejamento experimental da transesterificação metílica do óleo de soja utilizando KOH e MetOK como catalisadores.

As interações (2) e (4), (2) e (6), são significativas e negativas, o que induz à diminuição do rendimento da reação. A variável (2) rotação é menos significativa do que as variáveis (4) tipo de catalisador e (6) temperatura. Assim, para favorecer o rendimento, inverteu-se a tendência da variável (2) rotação, para favorecer as interações (2) e (4), e (2) e (6). Deve-se trabalhar com a rotação de 400 rpm.

A interação (1) e (3) é significativa e positiva, assim, esta favorece o rendimento se obedecidas às tendências dos efeitos individuais dos dois fatores.

A concentração e o tipo de catalisador foram as variáveis mais significativas no processo de transesterificação metílica do óleo de soja. Ambas favoreceram o

rendimento no seu nível baixo. Utilizou-se 0,2 % de KOH em relação à massa de óleo na transesterificação, já que 0,2 % representam o nível baixo (-1) da variável concentração de catalisador, e KOH o nível baixo (-1) do tipo de catalisador.

Para as demais variáveis, temperatura (6), rotação (2) e razão molar (3) sugere-se trabalhar no nível alto, para obter maiores rendimento conforme observa-se no gráfico de pareto da figura 22.

A partir desta análise estatística, verificou-se que nas condições de tempo 60 minutos, rotação de 400 rpm, razão molar metanol:óleo 9:1, com o catalisador KOH na concentração de 0,2% em relação a massa do óleo e na temperatura de 55°C houve uma maior produção de biodiesel metílico a partir do óleo de soja (tabela 18).

Tabela 18: Melhor condição reacional para o processo de transesterificação metílica do óleo de soja quando comparou-se os catalisadores KOH e MetOK.

Variáveis	Parâmetro
Tempo (min)	60 minutos
Rotação (rpm)	400 rpm
Razão Molar (metanol:óleo)	9:1
Tipo de Catalisador	KOH
Concentração de Catalisador (%)	0,2%
Temperatura (°C)	55 °C

4.3- Análise geral dos planejamentos experimentais da transesterificação do óleo de soja

Tabela 19: Melhores condições obtidas pelos planejamentos experimentais do processo de transesterificação do óleo de soja

Variáveis	Óleo de Soja			
	Rota Etílica		Rota Metílica	
	NaOH/KOH	KOH/Ketox	NaOH/KOH	KOH/KMetox
Tempo	30 minutos	60 minutos	30 minutos	60 minutos
Rotação	100 rpm	100 rpm	100 rpm	400 rpm
Razão Molar	9:1	12:1	6:1	9:1
Tipo de Catalisador	KOH	EtOK	KOH	KOH
Concentração de Catalisador	0,5%	0,2%	0,2%	0,2%
Temperatura	55 ⁰ C	35 ⁰ C	55 ⁰ C	55 ⁰ C

As otimizações da rota metílica do processo de produção de biodiesel, permitiram verificar que o melhor catalisador para este processo é o KOH, quando foram comparados os catalisadores NaOH, KOH e MetOK. A utilização deste catalisador implica em um menor custo no processo quando comparado com a utilização de metóxido de potássio.

Já os planejamentos realizados com etanol, mostraram que o melhor catalisador para esta rota é o EtOK. Apesar do maior custo deste catalisador quando comparado com os demais testados (NaOH e KOH), a vantagem é que neste processo a adição de apenas 0,2% de catalisador em relação a massa de óleo já é suficiente para obtenção de rendimentos superiores a 90%. Além disso, nesta rota não são necessárias temperaturas

muito elevadas para obtenção de maiores rendimentos, assim o custo com energia no processo é reduzido. Em contrapartida para essa rota, a condição experimental em que se obteve maior rendimento foi a que demandou maior quantidade de reagentes (razão molar etanol:óleo 12:1), e também maior tempo (60 min).

No processo de produção de biodiesel a partir do óleo de soja pela rota metílica notou-se que o catalisador KOH é o melhor catalisador, independente das demais variáveis, pois o processo apresentou um alto rendimento reacional. Já para a rota etílica, existem outras variáveis que influenciam na escolha do melhor catalisador, uma vez que, o planejamento mostrou que o catalisador etóxido de potássio é o que fornece maiores rendimentos na produção de biodiesel, acima de 90%; porém essa condição requer a utilização de uma quantidade maior de reagente (12:1) e também um maior tempo reacional (60 minutos). Já ao se utilizar o KOH, este, além de demandar um menor tempo reacional, também demanda menor quantidade de reagentes (9:1) e fornece rendimentos acima de 85%.

Os planejamentos mostraram também que, para ambas as rotas, concentrações baixas de catalisador já são suficientes para obter rendimento acima de 84% na reação de transesterificação.

Quando analisamos a temperatura do processo, vemos que para a rota metílica a temperatura ideal é a de 55 °C. Já para a rota etílica é necessário verificar as demais variáveis, já que quando se trabalha com a temperatura de 35 °C o tempo reacional requerido é de 60 min. Em contrapartida, ao se trabalhar com a temperatura de 55 °C são necessários apenas 30 min de reação. Assim, é necessário avaliar o que é mais vantajoso no processo, ou seja, avaliar se a economia de tempo reacional é suficiente para suprir a maior demanda energética requerida nessa condição.

Os planejamentos da rota metílica mostraram também que a utilização de uma maior quantidade de reagentes (9:1), requer também uma maior rotação e um maior tempo reacional, e nessa condição consegue-se rendimentos acima de 90%, já quando se utiliza menores quantidades de reagentes (6:1), a rotação de 100 rpm em um tempo de reação de 30 minutos já é suficiente para obter rendimentos próximos aos obtidos na condição anterior. A condição em que se trabalha com a razão molar (metanol:óleo) 6:1

e rotação de 100 rpm, e tempo 30 minutos, além de fornecer rendimentos satisfatórios, implica também em uma redução no custo do processo.

4.4- Caracterizações físico-químicas dos biodieseis obtidos nas condições otimizadas

Após a realização dos planejamentos fatoriais, os ésteres obtidos nas condições otimizadas de cada planejamento foram submetidos às caracterizações físico-químicas. Os valores encontrados para essas caracterizações foram comparados com os limites estabelecidos pela resolução nº7/2008 da ANP, e mostraram que os biodieseis obtidos nas condições otimizadas se encontram em concordância com os valores estabelecidos na resolução. Assim, os biodieseis são aceitos para adição na mistura com o diesel comercializado no mercado nacional.

Tabela 20: Propriedades físico-químicas do biodiesel obtido na otimização descrita no item 4.2.1 (Otimização da rota etílica utilizando KOH e EtOK como catalisadores)

Propriedades-Físicas	Unidades	Valor	ANP
Densidade	Kg.m ⁻³	891,8	850 – 900
Umidade	mg.Kg ⁻¹	493,64	máx. 500
Índice de Acidez	mg KOH/g	0,17	máx. 0,50
Viscosidade Cinemática	mm ² s ⁻¹	4,4	3,0 – 6,0
Estabilidade Oxidativa	H	7,81	mín. 6
Resíduo de Carbono	% massa	0,04	0,050

Tabela 21: Propriedades físico-químicas do biodiesel obtido na otimização descrita no item 4.2.2 (Otimização da rota etílica utilizando KOH e NaOH como catalisadores).

Propriedades-Físicas	Unidades	Valor	ANP
Densidade	Kg.m ⁻³	870	850 – 900
Umidade	mg.Kg ⁻¹	254,0	máx. 500
Índice de Acidez	mg KOH/g	0,17	máx. 0,50
Viscosidade Cinemática	mm ² s ⁻¹	4,3	3,0 – 6,0
Estabilidade Oxidativa	H	6,59	mín. 6
Resíduo de Carbono	% massa	0,008	0,050

Tabela 22: Propriedades físico-químicas do biodiesel obtido na otimização descrita no item 4.2.3 (Otimização da rota metílica utilizando KOH e NaOH como catalisadores).

Propriedades-Físicas	Unidades	Valor	ANP
Densidade	Kg.m ⁻³	885	850 – 900
Umidade	mg.Kg ⁻¹	327,3	máx. 500
Índice de Acidez	mg KOH/g	0,02	máx. 0,50
Viscosidade Cinemática	mm ² s ⁻¹	5,1	3,0 – 6,0
Estabilidade Oxidativa	H	7,18	mín. 6
Resíduo de Carbono	% massa	0,002	0,050

Tabela 23: Propriedades físico-químicas do biodiesel obtido na otimização descrita no item 4.2.4 (Otimização da rota metílica utilizando KOH e MetOK como catalisadores).

Propriedades-Físicas	Unidades	Valor	ANP
Densidade	Kg.m ⁻³	883	850 – 900
Umidade	mg.Kg ⁻¹	439,3	máx. 500
Índice de Acidez	mg KOH/g	0,03	máx. 0,50
Viscosidade Cinemática	mm ² s ⁻¹	4,4	3,0 – 6,0
Estabilidade Oxidativa	H	5,33	mín. 6
Resíduo de Carbono	% massa	0,004	0,050

Algumas propriedades do biodiesel estão relacionadas com as estruturas moleculares dos seus alquil ésteres constituintes (DEMIRBAS, 2008). Dentre estes estão a massa específica e a viscosidade cinemática.

A densidade do biodiesel está diretamente ligada com a estrutura molecular das suas moléculas. Quanto maior o comprimento da cadeia carbônica do alquiléster, maior será a densidade, no entanto, este valor decrescerá quanto maior for o número de insaturações presentes na molécula. A presença de impurezas também poderá influenciar na densidade do biodiesel como, por exemplo, o álcool ou substâncias adulterantes. Devido a essa sensibilidade da densidade com a presença de impurezas, a resolução brasileira estabelece que o biodiesel produzido tem um prazo máximo de um mês, a contar da data de certificação, para ser comercializado. Passado este prazo, deve ser realizada uma nova análise da massa específica a 20 °C, onde, havendo diferença inferior a 3,0 kg/m³ em relação ao valor do certificado, deverão ser novamente analisados 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, deverão ser reavaliados todos os parâmetros de qualidade da resolução (LOBO, 2009). A densidade dos biodieseis metílicos e etílicos obtidos se enquadraram nos limites estabelecidos pela ANP (850-900 Kg/m³), além disso os valores obtidos se mostraram próximos aos citados por Brandão e colaboradores (869,48 Kg/m³ para a rota metílica e 880,3 Kg/m³ para a rota etílica).

A viscosidade do biodiesel aumenta com o comprimento da cadeia carbônica e com o grau de saturação e tem influência no processo de queima na câmara de combustão do motor. Alta viscosidade ocasiona heterogeneidade na combustão do biodiesel, devido à diminuição da eficiência de atomização na câmara de combustão, ocasionando a deposição de resíduos nas partes internas do motor. Os sabões residuais, bem como os glicerídeos não reagidos (mono-, di- e triglicerídeos) e os produtos da degradação oxidativa do biodiesel, aumentam a viscosidade do biodiesel. Estes contaminantes podem, portanto, ser monitorados indiretamente através da determinação da viscosidade cinemática a 40 °C. A norma ASTM D6751 (método analítico D 445) estabelece um valor aceitável de viscosidade de 3,0 a 6,0 mm²/s. Os valores encontrados para os ésteres metílicos e etílicos sintetizados se enquadraram nessa faixa aceitável apesar de terem diferidos um pouco dos valores citados por Candeia (5,75 para os ésteres metílicos e 5,83 para os etílicos).

A estabilidade oxidativa do biodiesel está diretamente relacionada com o grau de insaturação dos alquilésteres presentes, como também, com a posição das duplas ligações na cadeia carbônica. A concentração de alquilésteres com alto grau de insaturação varia de acordo com a matéria prima utilizada na produção do biodiesel. Quanto maior o número de insaturações, mais susceptível está a molécula à degradação tanto térmica quanto oxidativa, formando produtos insolúveis que ocasionam problemas de formação de depósitos e entupimento do sistema de injeção de combustível do motor(LOBO, 2009). Os biodieseis analisados apresentaram boa estabilidade oxidativa, com exceção do biodiesel metílico apresentado na tabela 23. A adição de antioxidantes naturais dos óleos vegetais promovem uma maior estabilidade à oxidação (ex.: tocoferóis), além disso a mistura com outro biodiesel (blend) com boa estabilidade oxidativa, que neste caso poderia ser qualquer um dos demais biodieseis produzidos já que os mesmos apresentaram boa estabilidade oxidativa, corrige esse problema(SANTOS, A. G. D., 2010).

O monitoramento da acidez no biodiesel é de grande importância durante a estocagem, na qual a alteração dos valores neste período pode significar a presença de água. O método ASTM D-664 estabelece o limite máximo de acidez de 0,5 mg KOH/ g óleo. Os biodieseis sintetizados apresentaram valores de índice de acidez abaixo desse

limite e os valores obtidos se mostraram próximos aos citados por Ferrari e colaboradores.

Quanto ao resíduo de carbono, que representa a tendência de formar carbono dos combustíveis(FERRARI, 2005), pode-se dizer que este é um parâmetro de grande importância na análise de combustíveis, pois há uma correlação entre o conteúdo de carbono do combustível e a formação de depósitos no injetor. Como se pode observar no caso dos ésteres etílicos e metílicos do óleo de soja, um valor inferior ao das especificações foi encontrado.

5. CONCLUSÕES

A caracterização físico-química realizada para o óleo de soja foi de extrema importância para indicar a viabilidade do processo de transesterificação com esse óleo, já que a qualidade do biodiesel obtido é função direta da composição química do óleo usado como material de partida.

Quanto aos biodieseis produzidos, apenas o biodiesel metílico de soja produzido na condição experimental descrita na tabela 18 não se enquadrrou nas normas da ANP no parâmetro estabilidade oxidativa.

As otimizações da rota etílica da transesterificação do óleo de soja mostraram que a adição de 0,2% do catalisador EtOK, na razão molar etanol:óleo 12:1, com tempo de reação de 60 min, temperatura do processo 35 °C e com rotação de 100 rpm fornece rendimentos acima de 90%. Porém quando se utilizou o catalisador KOH que apresenta menor custo em relação ao etóxido de potássio, foi possível obter rendimentos satisfatórios (acima de 85%), e ainda nessa condição, são necessários menores quantidades de reagentes e menor tempo reacional.

A otimização da rota metílica mostrou que o catalisador ideal para a transesterificação por esta via, é o KOH. A temperatura ideal para a obtenção de maiores rendimentos é a de 55°C, e os planejamentos mostraram ainda que a utilização

de reagentes na proporção de 6:1, rotação de 100 rpm, concentração de catalisador 0,2% em relação a massa de óleo, e tempo de 30 minutos fornece rendimento de 93%.

Os trabalhos realizados permitiram obter a melhor condição para a produção de biodiesel a partir do óleo de soja pelas rotas metílicas e etílicas. Para a obtenção da melhor condição reacional além de se levar em consideração o rendimento, também foi considerado os custos que a obtenção deste rendimento impõe ao processo.

Vale salientar que o óleo de soja atende a necessidade real brasileira para a produção de biodiesel, já que é uma matéria-prima abundante, barata e de composição química adequada e, além disso, o seu biodiesel atende aos parâmetros de qualidade em termos físico-químicos.

6. REFERÊNCIAS

Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Disponível em <portal.anvisa.gov.br/>. Acesso em 25/08/2010.

AL-WIDYAN MOHAMAD I. e AL-SHYOUKH ALI O. Experimental evaluation of the transesterification of waste palm oil into biodiesel. **Bioresource Technology**, v. 85, n. 3, p. 253-256, 2002.

ALBUQUERQUE G. A.; **Obtenção e Caracterização Físico-química do Biodiesel de Canola (*Brassica Napus*)**. João Pessoa-PB, 123 p. (Dissertação de Mestrado) - Universidade Federal da Paraíba, 2006.

ALLINGER N.L. **Química Orgânica**. Rio de Janeiro: Guanabara, 1978. p.

ANP. **RESOLUÇÃO ANP Nº 7, DE 19.3.2008** - Agencia Nacional do Petróleo. Disponível em <<http://www.anp.gov.br/?pg=34928&m=&t1=&t2=&t3=&t4=&ar=&ps=&cachebust=1306947711594>>. Acesso em 06/04/2011

ANTOLIN G., TINAUT F. V., BRICENO Y., CASTANO V., PEREZ C. e RAMIREZ A. I. Optimisation of biodiesel production by sunflower oil transesterification. **Bioresource Technology**, v. 83, n. 2, p. 111-114, 2002.

ARCHER C. L. e JACOBSON M. Z. Spatial and temporal distributions of US winds and wind power at 80 m derived from measurements. **Journal of Geophysical Research-Atmospheres**, v. 108, n. D9, p. -, 2003.

BAN K., KAIEDA M., MATSUMOTO T., KONDO A. e FUKUDA H. Whole cell biocatalyst for biodiesel fuel production utilizing *Rhizopus oryzae* cells immobilized within biomass support particles. **Biochemical Engineering Journal**, v. 8, n. 1, p. 39-43, 2001.

BONDIOLI P. e DELLA BELLA L. An alternative spectrophotometric method for the determination of free glycerol in biodiesel. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 107, n. 3, p. 153-157, 2005.

CANAKCI M. e GERPEN J. VAN. Biodiesel production from oils and fats with high free fatty acids. **ASABE**, v. 44, n. 6, p. 1429-1436, 2001.

CANDEIA R. A.; **Biodiesel de Soja: Síntese, Degradação e Misturas Binárias**. João Pessoa- PB, 150 p. (Tese) - Universidade Federal da Paraíba, 2008.

CAPLAN A. J., CORNES R. C. e SILVA E. C. D. An ideal Kyoto protocol: emissions trading, redistributive transfers and global participation. **Oxford Economic Papers-New Series**, v. 55, n. 2, p. 216-234, 2003.

CAVALCANTE KIANY S. B., et al. Optimization of transesterification of castor oil with ethanol using a central composite rotatable design (CCRD). **Fuel**, v. In Press, Corrected Proof, n. p.

CISOJA. Centro de Inteligência da Soja. Disponível em <http://www.cisoja.com.br/downloads/p_brasil_e_estados27:dados_de_producao_250211.pdf>. Acesso em 07/04/2011

CONAB Companhia Nacional de Abastecimento. Disponível em <http://www.conab.gov.br/OlalaCMS/uploads/arquivos/11_04_07_11_02_42_boletim_abril-2011..pdf>. Acesso em 11/04/2011

COPELAND B. R. e TAYLOR M. S. Free trade and global warming: a trade theory view of the Kyoto protocol. **Journal of Environmental Economics and Management**, v. 49, n. 2, p. 205-234, 2005.

CORREA S. M. e ARBILLA G. Aromatic hydrocarbons emissions in diesel and biodiesel exhaust. **Atmospheric Environment**, v. 40, n. 35, p. 6821-6826, 2006.

CRABBE E., NOLASCO-HIPOLITO C., KOBAYASHI G., SONOMOTO K. e ISHIZAKI A. Biodiesel production from crude palm oil and evaluation of butanol extraction and fuel properties. **Process Biochemistry**, v. 37, n. 1, p. 65-71, 2001.

DABDOUB M. J., BRONZEL J. L. e RAMPIN M. A. Biodiesel: A Critical Overview on the Current Status and Perspectives at the Academy and Industry. **Quimica Nova**, v. 32, n. 3, p. 776-792, 2009.

DARIO FRASCARI MICHELE ZUCCARO, DAVIDE PINELLI, ALESSANDRO PAGLIANTI. A Pilot-Scale Study of Alkali-Catalyzed Sunflower Oil Transesterification with Static Mixing and with Mechanical Agitation. **Energy & Fuels**, v. 22, n. p. 1493–1501, 2008.

DEMIRBAS A. Energy and environmental issues relating to greenhouse gas emissions in Turkey. **Energy Conversion and Management**, v. 44, n. 1, p. 203-213, 2003.

_____. Comparison of transesterification methods for production of biodiesel from vegetable oils and fats. **Energy Conversion and Management**, v. 49, n. 1, p. 125-130, 2008.

EDERINGTON J., LEVINSON A. e MINIER J. Footloose and pollution-free. **Review of Economics and Statistics**, v. 87, n. 1, p. 92-99, 2005.

EMBRAPA Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária- Emprapa Soja. Disponível em <http://www.cnpso.embrapa.br/index.php?op_page=2&cod_pai=1>. Acesso em 06/04/2011

FERRARI R. A., OLIVEIRA V. D. e SCABIO A. Biodiesel from soybean: Characterization and consumption in an energy generator. **Quimica Nova**, v. 28, n. 1, p. 19-23, 2005.

FIRESTONE D.E. **Official Methods and Recommended Practices of The American Oil Chemists' Society**. Illinois: AOCS Press, 1997. p.

FUKUDA H., KONDO A. e NODA H. Biodiesel fuel production by transesterification of oils. **Journal of Bioscience and Bioengineering**, v. 92, n. 5, p. 405-416, 2001.

GEORGOGIANNI K. G., KONTOMINAS M. G., POMONIS P. J., AVLONITIS D. e GERGIS V. Conventional and in situ transesterification of sunflower seed oil for the production of biodiesel. **Fuel Processing Technology**, v. 89, n. 5, p. 503-509, 2008.

GERPEN JON VAN. Biodiesel processing and production. **Fuel Processing Technology**, v. 86, n. 10, p. 1097-1107, 2005.

HOTZA D. e DA COSTA J. C. D. Fuel cells development and hydrogen production from renewable resources in Brazil. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 33, n. 19, p. 4915-4935, 2008.

HUBER M. L., LEMMON E. W., DIKY V., SMITH B. L. e BRUNO T. J. Chemically authentic surrogate mixture model for the thermophysical properties of a coal-derived liquid fuel. **Energy & Fuels**, v. 22, n. 5, p. 3249-3257, 2008.

IDEM R. O., KATIKANENI S. P. R. e BAKHSHI N. N. Thermal cracking of Canola oil: Reaction products in the presence and absence of steam. **Energy & Fuels**, v. 10, n. 6, p. 1150-1162, 1996.

KNOTHE G. **Manual de Biodiesel**. São Paulo: 2006. p.

LAMPRECHT D. Fischer-Tropsch fuel for use by the US Military as battlefield-use fuel of the future. **Energy & Fuels**, v. 21, n. 3, p. 1448-1453, 2007.

LANDIS P. S., CRAVER R. H. e BARTON D. E. Pyrolysis Studies with Jojoba Oil. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 40, n. 3, p. 456-457, 1992.

LEBEDEVAS S., VAICEKAUSKAS A., LEBEDEVA G., MAKAREVICIENE V., JANULIS P. e KAZANCEV K. Use of waste fats of animal and vegetable origin for the production of biodiesel fuel: Quality, motor properties, and emissions of harmful components. **Energy & Fuels**, v. 20, n. 5, p. 2274-2280, 2006.

LEUNG D. Y. C., KOO B. C. P. e GUO Y. Degradation of biodiesel under different storage conditions. **Bioresource Technology**, v. 97, n. 2, p. 250-256, 2006.

LIN C. Y. e LI R. J. Fuel properties of biodiesel produced from the crude fish oil from the soapstock of marine fish. **Fuel Processing Technology**, v. 90, n. 1, p. 130-136, 2009.

LOBO I. P., FERREIRA S. L. C. e DA CRUZ R. S. Biodiesel: Quality Parameters and Analytical Methods. **Química Nova**, v. 32, n. 6, p. 1596-1608, 2009.

LOTERO E., LIU Y. J., LOPEZ D. E., SUWANNAKARN K., BRUCE D. A. e GOODWIN J. G. Synthesis of biodiesel via acid catalysis. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 44, n. 14, p. 5353-5363, 2005.

MA F. R. e HANNA M. A. Biodiesel production: a review. **Bioresource Technology**, v. 70, n. 1, p. 1-15, 1999.

MASSART D. L.; VANDEGINSTE, B. G. M.; BUYDENS, L. M. C.; JONG, S.; LEWI, P. J.; SMEYERS-BERBEKE, J. **Handbook of chemometrics and qualimetrics: Part A**. Amsterdam: 1998. p.

MISSÃO M. R. Soja: Origem, Classificação, Utilização e uma visão abrangente do mercado. **Revista de ciências naturais**, n. 1 de janeiro/junho de 2006.

MITTELBAACH M. Diesel fuel derived from vegetable oils .6. Specifications and quality control of biodiesel. **Bioresource Technology**, v. 56, n. 1, p. 7-11, 1996.

OLIVEIRA J. S., MONTALVAO R., DAHER L., SUAREZ P. A. Z. e RUBIM J. C. Determination of methyl ester contents in biodiesel blends by FTIR-ATR and FTNIR spectroscopies. **Talanta**, v. 69, n. 5, p. 1278-1284, 2006.

PASQUALINO J. C., MONTANE D. e SALVADO J. Synergic effects of biodiesel in the biodegradability of fossil-derived fuels. **Biomass & Bioenergy**, v. 30, n. 10, p. 874-879, 2006.

PATIL PRAFULLA D. e DENG SHUGUANG. Optimization of biodiesel production from edible and non-edible vegetable oils. **Fuel**, v. 88, n. 7, p. 1302-1306, 2009.

PETER S. K. F., GANSWINDT R., NEUNER H. P. e WEIDNER E. Alcoholysis of triacylglycerols by heterogeneous catalysis. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 104, n. 6, p. 324-330, 2002.

POUSA G. P. A. G., SANTOS A. L. F. e SUAREZ P. A. Z. History and policy of biodiesel in Brazil. **Energy Policy**, v. 35, n. 11, p. 5393-5398, 2007.

RAMADHAS A. S., JAYARAJ S. e MURALEEDHARAN C. Biodiesel production from high FFA rubber seed oil. **Fuel**, v. 84, n. 4, p. 335-340, 2005.

RIBEIRO E.P. e SERAVALLI E.A. **Química de Alimentos**. São Paulo: Edgard Blucher, 2007. p.

RINALDI R., GARCIA C., MARCINIUK L. L., ROSSI A. V. e SCHUCHARDT U. Synthesis of biodiesel: A contextualized experiment proposal for the general chemistry laboratory. **Química Nova**, v. 30, n. 5, p. 1374-1380, 2007.

ROSCOE R. Agroenergia: uma nova era na agricultura brasileira. **A Lavoura**, v.6 n.4 p.22, 2006.

SANTOS A.G.D; **Avaliação da estabilidade térmica e oxidativa do biodiesel de algodão, girassol, dendê e sebo bovino**. Natal, RN, 183 p. (Dissertação (Mestrado)) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2010.

SANTOS D.Q.; **Transesterificação de triacilglicerol de óleos de milho e de soja: análise quimiométrica do processo e propriedades físico-químicas essenciais do produto, para uso como combustível**. Uberlândia, MG, 130 p. (Tese (Doutorado em Química)) - Universidade Federal de Uberlândia, 2010.

SAYDUT A., DUZ M. Z., KAYA C., KAFADAR A. B. e HAMAMCI C. Transesterified sesame (*Sesamum indicum* L.) seed oil as a biodiesel fuel. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 14, p. 6656-6660, 2008.

SCHUCHARDT U., SERCHELI R. e VARGAS R. M. Transesterification of vegetable oils: a review. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 9, n. 3, p. 199-210, 1998.

SEBRAE. Biodiesel. n.3 de de 2007.

SHARMA Y. C., SINGH B. e UPADHYAY S. N. Advancements in development and characterization of biodiesel: A review. **Fuel**, v. 87, n. 12, p. 2355-2373, 2008.

SILVA F.C.; CAVALCANTE, K. S. B.; LOUZEIRO, H.C.; MOURA, K.R.M.; MACIEL, A.P.; SOLEDADE, L.E.B.; SOUZA, A.G. Production of Biodiesel from Babassu oil using Methanol-Ethanol blends. **Eclética Química**, v. 35, n. 1, p. 47-54, 2010.

SINHA SHAILENDRA, AGARWAL AVINASH KUMAR e GARG SANJEEV. Biodiesel development from rice bran oil: Transesterification process optimization and fuel characterization. **Energy Conversion and Management**, v. 49, n. 5, p. 1248-1257, 2008.

SNC. Sociedade Nacional de Agricultura. Disponível em <<http://www.sna.agr.br/>>. Acesso em 04/02/2011

SUAREZ P. A. Z. e MENEGHETTI S. M. P. 70th anniversary of biodiesel in 2007: Historical evolution and current situation in Brazil. **Química Nova**, v. 30, n. 8, p. 2068-2071, 2007.

SUAREZ P. A. Z., MENEGHETTI S. M. P., MENEGHETTI M. R. e WOLF C. R. Transformation of triglycerides into fuels, polymers and chemicals: Some applications of catalysis in oleochemistry. **Química Nova**, v. 30, n. 3, p. 667-676, 2007.

SUAREZ P. A. Z., SANTOS A. L. F., RODRIGUES J. P. e ALVES M. B. Oils and Fats Based Biofuels: Technological Challenges. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 768-775, 2009.

TAPANES N. C. O., ARANDA D. A. G., CARNEIRO J. W. D. e ANTUNES O. A. C. Transesterification of Jatropha curcas oil glycerides: Theoretical and experimental studies of biodiesel reaction. **Fuel**, v. 87, n. 10-11, p. 2286-2295, 2008.

TEÓFILO REINALDO F. e FERREIRA MARCIA M. C. Quimiometria II: planilhas eletrônicas para cálculos de planejamentos experimentais, um tutorial. **Química Nova**, v. 29, n. p. 338-350, 2006.

UZUN B. B., PUTUN A. E. e PUTUN E. Fast pyrolysis of soybean cake: Product yields and compositions. **Bioresource Technology**, v. 97, n. 4, p. 569-576, 2006.

VELJKOVIC V. B., LAKICEVIC S. H., STAMENKOVIC O. S., TODOROVIC Z. B. e LAZIC M. L. Biodiesel production from tobacco (Nicotiana tabacum L.) seed oil with a high content of free fatty acids. **Fuel**, v. 85, n. 17-18, p. 2671-2675, 2006.

VICHI F. M. e MANSOR M. T. C. Energy, Environment and Economy: Brazil in the World Context. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 757-767, 2009.

VISENTAINER J. V. e FRANCO M. R. **Ácidos graxos em óleos e gorduras: Identificação e Quantificação**. São Paulo: Varela, 2006. p.

VONGHIA E., BOOCOCK D. G. B., KONAR S. K. e LEUNG A. Pathways for the Deoxygenation of Triglycerides to Aliphatic-Hydrocarbons over Activated Alumina. **Energy & Fuels**, v. 9, n. 6, p. 1090-1096, 1995.

ZHENG S., KATES M., DUBÉ M. A. e MCLEAN D. D. Acid-catalyzed production of biodiesel from waste frying oil. **Biomass and Bioenergy**, v. 30, n. 3, p. 267-272, 2006.