



Programa de Pós Graduação em Química

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

Instituto de Química

Programa de Pós-Graduação em Química

***“OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DOS
BIODIESEIS METÁLICO E ETÍLICO DE ALGODÃO
(GOSSYPIUM HIRSUTUM)”***

DAVID MAIKEL FERNANDES

UBERLÂNDIA – MINAS GERAIS

JULHO DE 2011



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

Instituto de Química

Programa de Pós-Graduação em Química

***“OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DOS
BIODIESEIS METÁLICO E ETÍLICO DE ALGODÃO
(GOSSYPIUM HIRSUTUM)”***

DAVID MAIKEL FERNANDES

(Dissertação de Mestrado)

Dissertação apresentada ao
Instituto de Química como
parte das exigências para
obtenção do título de Mes-
tre em Química

Orientador: Prof. Dr. Manuel Gonzalo Hernandez-Terrones

UBERLÂNDIA – MINAS GERAIS

JULHO DE 2011



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

ALUNO(A): DAVID MAIKEL FERNANDES

NÚMERO DE MATRÍCULA: 10922QMI002

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: QUÍMICA

PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA: NÍVEL MESTRADO

TÍTULO DA DISSERTAÇÃO:

***“Obtenção e caracterização físico-química dos biodiesel
metílico e etílico de algodão”***

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 2 de agosto de 2011, às 8h00 horas, tendo como Banca Examinadora:

NOME:

ASSINATURA:

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

Prof. Dr. Antonio Otavio de Toledo Patrocínio
(IQUFU)

Prof. Dr. Douglas Queiroz Santos
(IFG-Itumbiara)

Uberlândia, 2 de agosto de 2011.

*“A cada passo um desafio,
A cada desafio uma vitória,
A cada vitória um novo passo rumo ao sucesso...”*

MICHELE BERTOLETTI

“A mente que se abre a uma nova idéia jamais volta ao seu tamanho original”

ALBERT EINSTEIN

DEDICATÓRIA

Dedico esta tese principalmente aos meus pais, Osvaldo e Marli que sempre me apoiaram em todas as decisões, pelo afeto, pelo carinho, pela compreensão e por sempre acreditarem no meu sucesso. Ao meu irmão Maike, pelas palavras em momentos difíceis, pela paciência e que, mesmo de longe, sempre esteve tão presente, valeu “brodim”. A você “kerida” que esteve ao meu lado e sempre me apoiou durante todo esse tempo. Devo muito disso a todos. Amo muito vocês.

À FAMÍLIA

Aos meus grandes amigos, Osvaldo (pai) e Maike (irmão) por me servirem de inspiração e me ensinarem a respeitar as pessoas e encarar os desafios com fé e perseverança.

A você, mamãe (Marli), que tanto trabalhou para me proporcionar o máximo de conforto, meu muitíssimo obrigado.

Aos meus “pais” Ruth e Irineu que sempre estiveram tão próximos e preocupados, a vocês meu muito obrigado.

Ao meu tio Antônio, por sempre acreditar no meu sucesso, meu muito obrigado.

A todos meus familiares que me ajudaram de alguma forma, meus agradecimentos.

AGRADECIMENTOS

A DEUS, por estar comigo em todos os instantes e por ter proporcionado a minha existência,... obrigado pai.

Ao meu orientador e amigo, Dr. Manuel Gonzalo Hernandez-Terrones, ao qual muito admiro pela competência e amizade. Obrigado “Manolo” por ter confiado no meu trabalho, pelo apoio, pelas brincadeiras, pelo respeito e consideração,... muito obrigado.

Aos professores Dr. Waldomiro e Dr. Rodrigo Muñoz pelas discussões apuradas e produtivas acerca do trabalho realizado.

A todos os meus amigos do LABIQ-UFU. Obrigado por me proporcionarem tantos momentos de descontração e construtivos que muito contribuíram.

Ao meu amigo e companheiro de república Luizinho, pelos vários momentos de discussão e descontração, valeu “godis”.

À Mayta, secretária da pós-graduação que sempre me atendeu prontamente e com tanta dedicação.

Aos funcionários do IQ-UFU (Moacir, Ricardo, Marilda), por terem sido tão prestativos, minha eterna gratidão.

Aos meus amigos, Morun, Moicano e Rômulo Rodrigues, pelas oportunidades dadas e pela ajuda e tantos outros (Elton, Pedro...) os quais sempre me apoiaram e acreditaram que esse trabalho seria possível, a todos vocês,... meu muito obrigado.

À CARGIL por ter gentilmente cedido o óleo de algodão, matéria prima imprescindível para realização desse trabalho.

A CAPES pela bolsa concedida.

A todos que de alguma forma contribuíram para realização desse trabalho.

Resumo da tese apresentada ao IQ-UFU como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Mestre em Química

OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS BIODIESEIS METÍLICO E ETÍLICO DE ALGODÃO – *GOSSYPIUM HIRSUTUM*

David Maikel Fernandes

Julho/2011

Nesse trabalho são descritas a preparação e caracterização de biodieseis de óleo de algodão obtidos por transesterificação, pelas rotas metílica e etílica. Foram feitas análises do índice de saponificação, índice de acidez, viscosidade cinemática a 40°C, índice de peróxido, índice de refração, ponto de fulgor, teor de água e cor ASTM. A reação de transesterificação e o teor de ésteres foram analisados através da Cromatografia de Camada Delgada (CCD) e Cromatografia Gasosa (CG), respectivamente. O efeito da adição do antioxidante sintético tert-butilhidroquinona (TBHQ) nos biodieseis obtidos com relação à estabilidade oxidativa dos mesmos também foi avaliado. Foi realizada também a Análise Termogravimétrica (TGA) do óleo vegetal e dos biodieseis obtidos e um estudo do comportamento da Massa Específica em função da variação da Temperatura, através da obtenção de uma equação matemática. Com a exceção da estabilidade à oxidação, todos os parâmetros analisados estão de acordo com as legislações, sendo avaliada também a possibilidade de utilização da rota etílica frente à rota metílica. O óleo refinado utilizado para produção de biodiesel apresentou índice de acidez igual a 0,52 mg KOH g⁻¹, índice de saponificação de 170 mgKOH g⁻¹, viscosidade cinemática de 44,2 mm²s⁻¹ e estabilidade à oxidação de 19,04 horas. O biodiesel metílico de algodão apresentou acidez média de 0,17 mg KOH g⁻¹, ponto de fulgor de 170°C, massa específica de 883 Kg m⁻³, estabilidade à oxidação de 4,86 horas, teor de umidade de 248 mg Kg⁻¹ e em sua composição de ésteres um teor de 57,1% de ésteres linoléicos (18:2). O biodiesel etílico apresentou uma acidez média de 0,16 mg KOH, ponto de fulgor de 168°C,

massa específica de 877 Kg m^{-3} , estabilidade à oxidação de 4,77 horas, teor de umidade de 372 mg Kg^{-1} e um teor de 55,6% de ésteres linoléicos em sua composição.

O rendimento do produto obtido (biodiesel) foi medido em relação à massa inicial de óleo refinado utilizado e apresentou valores de 88% para o biodiesel metílico e 92% para o biodiesel etílico.

Pelas análises de Cromatografia Gasosa (CG) e Cromatografia de Camada Delgada (CCD) observou-se que a reação de transesterificação foi realizada de forma satisfatória, e ainda, em nenhuma das rotas utilizadas observou-se a formação de sabões. Apesar dos valores de estabilidade à oxidação encontrados estarem abaixo do valor mínimo estabelecido pela legislação, isso pode ser facilmente corrigido com a adição de aproximadamente 200 mg Kg^{-1} de Tert-Butilhidroquinona (T-BHQ). As curvas TGA, juntamente com o teor de umidade, indicaram uma quantidade não significativa de água no produto final, indicando ainda para os biodieseis quando comparados ao óleo que a degradação da amostra ocorre a uma temperatura inferior à que ocorre para este último.

Comparando-se as duas rotas de produção, pode-se empregar a rota etílica frente à rota metílica para produção de biodiesel de algodão dentro dos limites aceitáveis para comercialização do produto, usufruindo das vantagens que o etanol traz, menor toxicidade, renovável e consolidada produção no país.

Com exceção da estabilidade à oxidação, todas as análises realizadas para os biodieseis encontram-se dentro das legislações estabelecidas, o que potencializa o uso desse material de forma comercial, devido à semente de algodão, a qual é extraída o óleo, representar um subproduto do processo de cultura de algodão, sendo a fibra a parte integrante mais importante e com maior valor agregado.

ABSTRACT

Summary of the thesis presented to the IQ-UFU as part of the requirements for obtaining a Master's Degree in Chemistry

OBTAINING AND CHARACTERIZATION OF METHYL AND ETHYL BIODIESEL FROM COTTON – *GOSSYPIUM HIRSUTUM*

David Maikel Fernandes

July/2011

This study also describes the preparation and characterization of cottonseed oil biodiesels obtained by methyl and ethyl routes. Analysis concerning the rate of saponification, acid value, kinematic viscosity at 40 ° C, peroxide value, and refractive index, among others were also made. The transesterification reaction and ester content were analysed by Thin Layer Chromatography (TLC) and Gas Chromatography (GC), respectively. The consequences of adding the synthetic antioxidant tert-butylhydroquinona (TBHQ) in biodiesels, obtained in relation to the same oxidative stability, was also evaluated. The analysis of the Thermogravimetric (TGA) of vegetable oil and biodiesels obtained and a study of the behavior of Specific Gravity as a function of temperature, by obtaining a mathematical algorithm were also done. Despite the oxidation stability, all parameters analysed are in accordance with the laws, being also evaluated the possibility of using the ethyl route instead of the methyl route. Were also performed Thermogravimetric Analysis (TGA) of vegetable oil and biodiesels obtained and a study of the behavior of Specific Gravity as a function of temperature, by obtaining a mathematical equation. With the exception of oxidation stability, all parameters are analyzed according to the laws, and also evaluated the possibility of using the route methyl ethyl opposite route. The refined oil used for biodiesel production showed acid value equal to 0.52 mg KOH g⁻¹, saponification index

of 170 mgKOH g⁻¹, kinematic viscosity of 44.2 mm²s⁻¹ and oxidation stability of 19.04 hours. Biodiesel methyl cotton showed average acidity of 0.17 mg KOH g⁻¹ flash point of 170 ° C, density of 883 Kg m⁻³, oxidation stability of 4.86 hours, the moisture content of 248 mg kg⁻¹ and composition of an ester content of 57.1% ester linoleic (18:2). Biodiesel acid ethyl presented an average of 0.16 mg KOH g⁻¹, flash point of 168 ° C density of 877 Kg m⁻³, oxidation stability of 4.77 hours, content of moisture in the 372 mg kg⁻¹ and a content of 55.6% linoleic esters in its composition. The yield of product (biodiesel) was measured in the mass of refined oil used and had values of 88% biodiesel to 92% for methyl and ethyl biodiesel. Analysis by gas chromatography (GC) and Thin Layer Chromatography (TLC) showed that the transesterification reaction was carried out for satisfactory, and, in any of the routes used observed the formation of soaps. Although the values of oxidation stability are found to low minimum set by law, this can be easily fix with the addition of approximately 200 mg kg⁻¹ of Tert-Butylhydroquinona (TBHQ). TGA curves, along with the moisture content indicated a no significant quantities of water in the final product, indicating biodiesel is even when compared to the oil sample degradation occurs at a lower temperature to what occurs for this last. Comparing the two routes of production, can be employed to route methyl ethyl opposite route for biodiesel production of cotton within the limits to be acceptable, to market the product, taking advantage of the benefits that ethanol poses, less toxic, renewable and consolidated production in the country. With the exception of oxidation stability, all data analysis for biodiesel are established within the legislation, which enhances the use of this material on a commercial basis because of the cotton seed, which is extracted oil, a byproduct of the present process of cultivation of cotton, the fiber being the most important and integral part of higher value added.

SUMÁRIO

Página

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO

1.1 Contexto e motivação-----	1
1.2 Objetivos-----	3

CAPÍTULO 2 – FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Energias e suas fontes -----	4
2.2 Histórico – Utilização de óleos vegetais -----	5
2.2.1 - No mundo -----	5
2.2.2 - No Brasil -----	7
2.3 – Utilização de Algodão -----	11
2.3.1 Aspectos Gerais -----	10
2.3.2 No Brasil -----	12
2.4 Cultura do Algodão -----	13
2.5 Refino e processamento do óleo de algodão -----	15
2.6 Composição e estrutura de óleos e gorduras -----	16
2.7 Aspectos gerais dos biocombustíveis no Brasil -----	20
2.8 O Biodiesel -----	21
2.8.1 Definição -----	21
2.8.2 Matérias-primas -----	23
2.8.3 Mercado Interno -----	25

2.9 Tipos de Reação -----	26
2.9.1 Misturas Binárias com Petrodiesel -----	27
2.9.2 Pirólise -----	27
2.9.3 Microemulsão -----	27
2.9.4 Co-solvência -----	28
2.9.5 Transesterificação -----	28
2.10 Perspectivas Futuras -----	31

CAPÍTULO 3 - PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

3.1 Metodologias para produção de biodiesel -----	32
3.1.1 Rota Metílica -----	32
3.1.2 Rota Etílica -----	34
3.2 Análises físico-químicas do óleo de algodão	
e biodieseis -----	35
3.2.1 Índice de saponificação -----	36
3.2.2 Cromatografia de Camada Delgada (CCD) -----	37
3.2.3 Cromatografia Gasosa -----	37
3.2.4 Índice de Acidez -----	38
3.2.5 Índice de Peróxido -----	40
3.2.6 Ponto de Fulgor -----	42
3.2.7 Viscosidade Cinemática a 40°C -----	43
3.2.8 Análise da massa específica do BMA e BEA -----	45

3.2.9 Cor ASTM -----	45
3.2.10 Estabilidade à Oxidação-----	46
3.2.11 Termogravimetria -----	50
3.2.12 Índice de refração a 40°C -----	52
3.2.13 Teor de Água -----	53

CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Óleo de Algodão -----	53
4.2 Ésteres Metílicos e Etílicos -----	54
4.2.1 Comparativo dos tipos de reações através de CCD -----	56
4.2.2 Cromatografia Gasosa -----	57
4.2.3 Índice de Acidez -----	59
4.2.4 Índice de peróxido -----	59
4.2.5 Ponto de Fulgor -----	60
4.2.6 Viscosidade Cinemática -----	60
4.2.7 Massa Específica a 20°C -----	61
4.2.8 Cor ASTM -----	65
4.2.9 Estabilidade à Oxidação -----	66
4.2.10 Análises TGA/DTA -----	69
4.2.11 Teor de umidade -----	70

CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES -----	71
--------------------------------------	-----------

CAPITULO 6 - SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS	72
CAPÍTULO 7 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	73
ANEXO I	77
ANEXO II	77
ANEXO III	78

LISTA DE SIGLAS E ABREVIACÕES

ANP – Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis

AOCS - American Oil Chemists Society

ASTM - American Society of Testing and Materials

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas

ABIOVE – Associação Brasileira das Indústrias de Óleos Vegetais

ANVISA - Agência Nacional de Vigilância Sanitária

BEN – Boletim Energético Nacional

BMA – Biodiesel Metílico de Algodão

BEA – Biodiesel Etílico de Algodão

BX – Misturas biodiesel/diesel onde X representa a porcentagem em volume de biodiesel adicionado ao diesel

BHA - Butil-hidroxianisol

BHT – Butil- hidroxitolueno

CG – Cromatografia Gasosa

CCD – Cromatografia de Camada Delgada

cSt - Centistokes

CNPE - Conselho Nacional de Política Energética

DOU – Diário Oficial da União

DTA – Análise Térmica Diferencial

EN – Normas Europeias

ICAC – Comitê Consultivo Internacional do Algodão

mg – miligramas

m/v – massa por volume

OPEP - Organização dos Países Exportadores de Petróleo

ppm – partes por milhão

PG - Propil-Galato

PRO-ÁLCOOL – Programa Brasileiro de Alcool

PRO-ÓLEO - Plano de Produção de Óleos Vegetais para Fins Energéticos

tep – Tonelada Equivalente de Petróleo

TAG - Triacilglicerol

TGA – Análise Termogravimétrica

TBHQ – Tert-Butilhidroquinona

v/v - volume por volume

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1: Evolução Brasileira em relação aos combustíveis	7
FIGURA 2: Consumo dos diferentes combustíveis no Brasil	9
FIGURA 3: Área plantada de algodão em diversos países do mundo	11
FIGURA 4: Quantidade em hectares de algodão produzido no Brasil	13
FIGURA 5: Etapas de refino do óleo de algodão	15
FIGURA 6: Teores mínimos e máximos de algumas fontes oleaginosas utilizadas para produção de biodiesel em porcentagem	18
FIGURA 7: Oferta Interna de Energia	20
FIGURA 8: Preço médio do barril de petróleo no mercado internacional	22
FIGURA 9: Histórico do Biodiesel no desde a sua implementação em 2005	23
FIGURA 10: Principais matérias-primas utilizadas para produção de biodiesel ---	24
FIGURA 11: Produção de Biodiesel acumulada entre os anos de 2006/10	25
FIGURA12: Produção de biodiesel no Brasil 2005/2011.....	25
FIGURA 13: Produção de Biodiesel em Minas Gerais 2005 a 2011.....	26
FIGURA 14: Mecanismo da 1ª etapa de transesterificação alcalina rota metílica ---	29
FIGURA 15: Mecanismo da 1ª etapa da reação de saponificação	30
FIGURA 16: Sistema Binário Biodiesel Metílico/Glicerina após a reação de transesterificação	33
FIGURA 17: Sistema Binário Biodiesel Etílico/Glicerina após reação de transesterificação	34
FIGURA 18: Titulador automático utilizado nas análises de	

índices de acidez e peróxido	41
FIGURA 19: Aparelho para determinação do ponto de fulgor	42
FIGURA 20: Viscosímetro utilizado para análise de viscosidade cinemática a 40°C	44
FIGURA 21: Densímetro utilizado para análise de Massa Específica dos Biodieseis Metílico e Etílico de Algodão	45
FIGURA 22: Colorímetro Orbeco Hellige para determinação de cor ASTM	46
FIGURA 23: Ilustração de sítios bis-alílicos em ésteres de ácidos graxos	47
FIGURA 24: Aparelho Biodiesel Rancimat 873	49
FIGURA 25: Funcionamento do aparelho Biodiesel Rancimat 873 da Metrhom	50
FIGURA 26: Curvas TG/DTA para o óleo de algodão sob atmosfera de N ₂	55
FIGURA 27: Cromatografia das reações de transesterificação alcalina via metanol/etanol	56
FIGURA 28: Triglicerídeo formado pela união de glicerol e os ácidos palmítico, oléico e α -linolênico	57
FIGURA 29: Regressão Linear da densidade versus temperatura do biodiesel metílico de algodão	62
FIGURA 30: Gráfico do cálculo de resíduo da massa específica versus temperatura	63
FIGURA 31: Regressão Linear da densidade versus temperatura do biodiesel etílico de algodão	64

FIGURA 32: Gráfico do cálculo de resíduo da massa específica versus temperatura -----	65
FIGURA 33: Estrutura do TBHQ -----	67
FIGURA 34: Mecanismo de ação para antioxidantes primários -----	63
FIGURA 35: Efeito da concentração de TBHQ sobre o tempo de indução para o Biodiesel Metílico de Algodão -----	68
FIGURA 36: Perda de massa e curva DTA em função da Temperatura para o Biodiesel Metílico de Algodão -----	69
FIGURA 37: Perda de massa e curva DTA em função da Temperatura para o Biodiesel Etílico de Algodão -----	69

LISTA DE TABELAS

TABELA 1: Composição Média dos ácidos graxos presentes no óleo de algodão refinado comercial -----	19
TABELA 2: Parâmetros físico-químicos do óleo de algodão estabelecido pela ANVISA -----	20
TABELA 3: Normas analíticas de referências utilizadas nas análises físico-químicas do óleo e biodieseis de algodão -----	35
TABELA 4: Parâmetros Físico-Químicos analisados para o óleo de algodão refinado -----	54
TABELA 5: Composição Média dos Ésteres de Ácidos Graxos do Biodiesel de Algodão -----	58
TABELA 6: Valores de acidez para os biodieseis metílico e etílico -----	59
TABELA 7: Valores de peróxido para os biodieseis metílico e etílico -----	59
TABELA 8: Resultados do ponto de fulgor para os biodieseis e limite ANP -----	60
TABELA 9: Valores de viscosidade cinemática para os biodieseis metílico e etílico -----	60
TABELA 10: Massa específica para os biodieseis metílico e etílico de algodão a 20°C -----	61
TABELA 11: Valores de massa específica para o biodiesel metílico de algodão medida de 10 a 50°C -----	62
TABELA 12: Valores de massa específica para o biodiesel metílico de algodão medida de 10 a 50°C -----	63
TABELA 13: Determinação de cor ASTM para os ésteres -----	65

TABELA 14: Estabilidade à oxidação e limite ANP para os biodieseis

metílico e etílico -----66

TABELA 15: Valores do teor de água, método utilizado e limite ANP

para os biodieseis metílico e etílico -----70

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO

1.1 CONTEXTO E MOTIVAÇÃO

A investigação de fontes de energia renováveis é essencial devido à diminuição das reservas de petróleo e ao aumento da poluição ambiental pela queima de combustíveis fósseis. Como proposta de combustível renovável e alternativo, o biodiesel, produzido a partir de diferentes óleos vegetais, óleo residual de fritura e gordura animal, tem recebido grande atenção no âmbito industrial e acadêmico. O biodiesel é um substituto promissor de combustíveis derivados de petróleo, especialmente do diesel, devido às propriedades físicas similares de ambos que, portanto, não exige modificações de motores a diesel e infra-estrutura de armazenamento.¹ Biodiesel metílico produzido a partir do óleo de sementes de algodão foi produzido e avaliado em motores a diesel.² Neste estudo verificou-se a redução da emissão de monóxido de carbono, material particulado e fumaça; no entanto, a emissão de óxidos de nitrogênio aumentou ligeiramente.⁵ Misturas (blendas) de biodiesel metílico de óleo de algodão com diesel foram testadas em motores a diesel e similar redução de material particulado foi observada em um diferente estudo.³ Adicionalmente, verificou-se que as blendas exibiram alto poder calorífico e número de cetano, assim como baixo teor de enxofre e aromáticos, sem comprometer a performance do motor.⁶ Alternativamente, a produção enzimática de biodiesel metílico de óleo de algodão em um reator contínuo, empregando t-butanol como solvente adicional para diminuir a inativação da enzima, foi descrita tendo como principal vantagem a elevada velocidade de reação.⁴

Atualmente, o biodiesel é produzido majoritariamente em todo mundo através da reação de transesterificação de óleos empregando vários tipos de catalisadores, entre eles, podem-se citar os catalisadores homogêneos ácidos (p.e. ácido sulfúrico) ou básicos (p.e. hidróxido de sódio).⁵

Transesterificação é o processo de transformação de um éster carboxílico em outro, através da troca do grupo RO⁻ presente no éster original, por outro grupo semelhante proveniente de um álcool na presença de um catalisador ou não (condições supercríticas), para dar origem à glicerina e a mono-alquil-ésteres (biodiesel).⁶

Sabe-se que o biodiesel pode ser produzido utilizando diversas fontes oleaginosas, tais como, soja, milho, canola, dendê, pinhão-mansão, algodão, dentre outras. Desse modo, o Brasil apresenta um grande potencial para utilização em larga escala desse biocombustível na sua matriz energética, pois apresenta condições favoráveis para o cultivo das matérias-primas, dentre outros fatores.

Para a produção desse combustível, deve-se avaliar primeiramente a matéria-prima escolhida, fazendo uma breve análise de parâmetros, como por exemplo, índice de acidez, teor de água e índice de saponificação, fatores estes que irão nortear o tipo de catálise a ser escolhida, (ácida ou básica), (homogênea ou heterogênea), para a obtenção de um biodiesel que se enquadre nos parâmetros estabelecidos pelas legislações.

No que se refere à produção de biodiesel por transesterificação tanto por catálise homogênea como heterogênea, verifica-se, individualmente, vantagens e desvantagens que justificam um estudo detalhado para uma escolha do tipo de reação a ser escolhida.

A catálise básica é bastante sensível à acidez do óleo vegetal e ao conteúdo de água presente, propiciando a formação de sabões durante as etapas de lavagens, levando a dificuldades na separação e purificação dos produtos. Apesar da transesterificação empregando catalisadores ácidos minimizar tais inconvenientes, a cinética da reação é extremamente lenta. Entretanto, em matérias-primas com alto teor de acidez livre e/ou conteúdo de água, a catálise ácida pode ser empregada obtendo bons resultados de transesterificação.⁷

Inúmeros trabalhos vêm sendo desenvolvidos testando diferentes óleos, processos e misturas finais, mas para correta avaliação destes trabalhos torna-se necessário caracterizar o produto obtido e reconhecer as diferenças presentes nas matérias primas capazes de alterar positivamente o resultado final.

Assim, o presente trabalho avaliou o biodiesel produzido pelas rotas metílica e etílica por transesterificação, produzido a partir do óleo de algodão refinado, utilizando hidróxido de potássio como catalisador (catálise homogênea) analisando se os resultados encontram-se dentro dos parâmetros estabelecidos pela legislação

vigente. Além disso, foram feitos estudos relacionados à Massa Específica, Análise Termogravimétrica (TGA) e Estabilidade à Oxidação com a adição do antioxidante tertbutilhidroquinona (TBHQ).

1.2 OBJETIVOS

O presente trabalho apresentou como objetivo geral a obtenção e caracterização dos biodieseis (ésteres metílicos e etílicos) utilizando o óleo refinado de algodão – *Gossipium Hirsutum*. Com a finalidade de atingir o objetivo geral os seguintes objetivos específicos tiveram que ser alcançados:

- I. Caracterização do óleo refinado de algodão através das análises do índice de acidez, índice de saponificação, viscosidade cinemática a 40°C, teor de umidade (Karl Fischer), estabilidade à oxidação, análise termogravimétrica (TGA), massa específica, cor ASTM e índice de refração.
- II. Caracterização dos biodieseis produzidos - rota metílica e etílica utilizando parâmetros físico-químicos de análise estabelecidos pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP).
- III. Análise da reação de transesterificação através da Cromatografia de Camada Delgada (CCD) e Cromatografia Gasosa (CG).
- IV. Estudo do comportamento térmico do material através de Análise Termogravimétrica (TGA)
- V. Estudo do comportamento da amostra em relação à Estabilidade à Oxidação, variada a concentração de antioxidante (TBHQ).
- VI. Estudo da variação da massa específica dos Biodieseis em diferentes temperaturas.

CAPÍTULO 2 – FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 – ENERGIAS E SUAS FONTES

A energia tem sido através da história, a base do desenvolvimento das civilizações. Nos dias atuais são cada vez maiores as necessidades energéticas para produção de alimentos, bens de consumo, de serviços e de produção, lazer e finalmente para promover o desenvolvimento econômico, social e cultural.

É evidente a importância da energia não só no contexto das grandes nações industrializadas, mas também, naquelas em desenvolvimento, cujas necessidades energéticas são ainda mais dramáticas e prementes.

A maior parte da energia consumida no mundo provém do petróleo, do carvão e do gás natural. Com o esgotamento das fontes de energia, especialmente energia fóssil, sobretudo sua impossibilidade de renovação, há uma motivação para o desenvolvimento de tecnologias que permitam utilizar fontes renováveis de energia ⁸

Como proposta de combustível renovável e alternativo, a sociedade científica vem apresentando resultados envolvendo a utilização de óleos e gorduras vegetais tais como: óleo de soja, óleo de colza (canola), gordura de coco, óleo de milho, óleo de girassol, óleo de algodão, dentre outros, bem como óleo e gorduras animais como: óleo de peixe e gordura de frango, sendo os mesmos e seus produtos e subprodutos, utilizados como substitutos dos combustíveis não renováveis (principalmente na substituição do diesel de petróleo). ⁹ Dentre estes derivados, destaca-se o Biodiesel ou monoésteres alquílicos, que passam a nortear (e principalmente motivar, devido a sua importância ambiental), os planejamentos e descrições para a realização das atividades de pesquisa, estudos, determinações, conclusões e resultados do presente trabalho: ***OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO BIODIESEL METÁLICO E ETÍLICO DE ALGODÃO.***

O biodiesel quando comparado ao diesel derivado de petróleo é: virtualmente livre de enxofres e aromáticos; tem alto número de cetano; possui teor médio de oxigênio em torno de 11%; possuiu maior viscosidade e maior ponto de fulgor que o

diesel convencional¹⁰, além de menor emissão de partículas (HC, CO e CO₂), caráter não-tóxico, biodegradável e derivado de fontes renováveis.⁸

Atualmente, biodiesel é o topo em se tratando de energia renovável. O Biodiesel possui propriedades físicas semelhantes ao diesel de petróleo podendo, portanto ser usado individualmente ou misturado com diesel em motores a diesel. Além disso, a glicerina, um subproduto pode ser usado na alimentação, em medicamentos e indústria de cosméticos.¹¹

2.2 HISTÓRICO – UTILIZAÇÃO DE ÓLEOS VEGETAIS

2.2.1 - NO MUNDO

A primeira utilização de óleo vegetal no motor diesel foi testada por solicitação do governo francês com a intenção de estimular a auto-suficiência energética nas suas colônias no 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 diesel, produzido pela companhia francesa Otto, movido a óleo de amendoim, foi apresentado na Exposição de Paris em 1900. Outros experimentos conduzidos por Rudolph 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.¹² No capítulo “Combustíveis Líquidos” de seu livro “*Die Entstehung des Dieselmotors*” (O Surgimento das Máquinas Diesel)¹³, Diesel menciona:

[...] Para completar, é importante que, nos idos de 1900, óleos vegetais já vinham sendo utilizados em máquinas diesel com sucesso. Durante a Exposição de Paris de 1900, a companhia francesa Otto demonstrou o funcio-

namento de um pequeno motor diesel com óleo de amendoim. Esta experiência foi tão bem sucedida que apenas alguns dos presentes perceberam as circunstâncias em que a mesma havia sido conduzida. O motor, que havia sido construído para consumir petróleo, operou com óleos vegetais sem qualquer modificação. Também foi observado que o consumo de óleo vegetal resultou em um aproveitamento do calor literalmente idêntico ao do petróleo. ¹³

Óleos vegetais também foram usados como combustíveis de emergência, dentre outras aplicações, durante a Segunda Guerra Mundial. Por exemplo, o Brasil proibiu a exportação de óleo de algodão porque este produto poderia ser utilizado para substituir as importações de óleo diesel. Reduções nas importações de combustíveis líquidos também foram divulgadas na Argentina, o que exigiu uma maior exploração comercial de óleos vegetais. A China produziu “óleo diesel”, óleos lubrificantes, “gasolina” e “querosene”, os dois últimos por processos de craqueamento, a partir dos óleos de tungue e de outras matérias-primas oleaginosas. No entanto, as exigências da guerra forçaram a instalação de unidades de craqueamento de base tecnológica insólita. Rapidamente, atividades de pesquisas com novas fontes oleaginosas foram expandidas, porém com o posterior declínio do preço do barril de petróleo (pós Segunda Guerra), atingindo preços mais acessíveis, essas pesquisas foram abandonadas, como aconteceu na Índia. ¹⁴

O uso do óleo vegetal como uma alternativa renovável de combustível para competir com o óleo diesel foi proposto no início dos anos de 1980. O estudo mais avançado com o óleo de girassol aconteceu na África do Sul por causa do embargo ao óleo diesel, sendo a primeira conferência Internacional em Plantas e Óleos vegetais organizada em Fargo, Dakota do Norte, em agosto de 1982. ¹⁵

2.2.2 - NO BRASIL

No Brasil, desde os anos de 1930, esforços tem sido feitos para incorporar fontes renováveis de combustíveis na matriz energética, sendo este realizado principalmente por autoridades governamentais, universidades e institutos de pesquisa.

A mais bem sucedida experiência foi o programa federal chamado Programa Brasileiro de Álcool (PRÓ-ÁLCOOL), mostrado na figura 1. Este programa, iniciado em 1980, implementou e regulamentou o uso do etanol obtido a partir da cana-de-açúcar como combustível alternativo para motores do ciclo Otto, seja pelo uso direto de etanol hidratado ou o de misturas de gasolina e etanol anidro ¹⁶

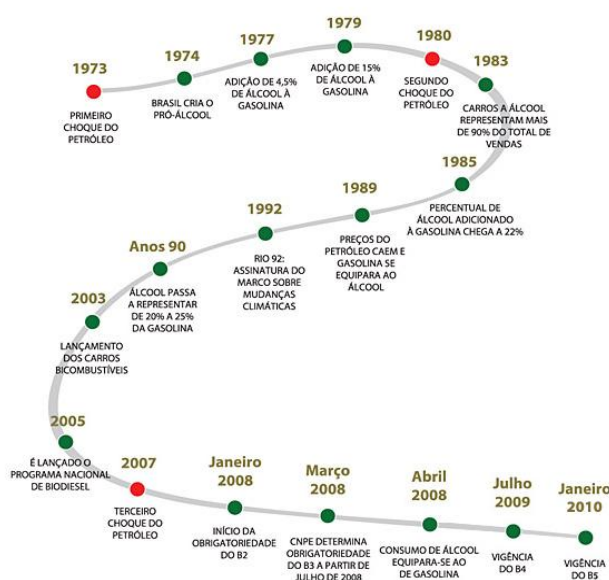


FIGURA 1: Evolução Brasileira em relação aos combustíveis

De outro lado, o uso energético de óleos vegetais no Brasil esteve sempre presente nas discussões envolvendo a diversificação dos combustíveis líquidos. No início da década de 1940, foram realizados estudos no sentido de usar óleos vegetais *in natura*, ou hidrocarbonetos obtidos pelo seu craqueamento, como combustíveis alternativos ao óleo diesel. É interessante ressaltar aqui que, durante a Segun-

da Guerra Mundial, o governo brasileiro, por decreto, proibiu a exportação de óleo de algodão, para forçar a queda do preço desse óleo no mercado interno e, assim, poder usá-lo como combustível para os motores das locomotivas, que movimentavam a nossa malha ferroviária da época. No entanto, com a estabilização do mercado internacional do petróleo, após o término da Segunda Guerra Mundial, estes esforços foram abandonados até o início da década de 1970 (figura 1), quando ocorreu uma nova crise de abastecimento originada pela criação da OPEP (Organização dos Países Exportadores de Petróleo).¹⁴

Em resposta a essa nova crise, foi criado, pelo governo federal, além do PRO-ÁLCOOL, o Plano de Produção de Óleos Vegetais para Fins Energéticos (PRO-ÓLEO). Esse programa tinha como objetivo gerar um excedente significativo de óleos vegetais, capaz de tornar seus custos de produção competitivos com os do óleo mineral. Previa-se uma regulamentação de uma mistura de 30% de óleo vegetal no óleo diesel, havendo perspectivas para sua substituição integral em longo prazo. Nesta época, foi proposta como alternativa tecnológica a transesterificação ou alcoólise de óleos vegetais, destacando-se os estudos realizados na Universidade Federal do Ceará, utilizando diferentes fontes de óleos vegetais como soja, babaçu, amendoim, algodão e girassol, dentre outros¹⁷. Infelizmente, esse programa foi abandonado pelo governo em 1986, quando o preço do petróleo voltou a cair no mercado internacional. No entanto, mesmo após o fim do PRO-ÓLEO, houve um avanço considerável nas pesquisas relativas à produção e uso de Biodiesel no Brasil, as quais foram conduzidas em diferentes universidades e centros de pesquisas.

Sobretudo a partir do ano de 2005, quando ocorreu o início do Programa Nacional de Biodiesel, essas pesquisas foram intensificadas, devido à crescente importância no uso desse material, e três anos depois, no mês de janeiro tornou-se obrigatório a adição de 2% (v/v) de biodiesel ao diesel comercial, mistura essa chamada de B2. No mês de março do ano de 2008, o Conselho Nacional de Pesquisas Energéticas (CNPE), determinou obrigatória a adição de 3% (v/v) a partir de julho. Até meados de 2011, foram realizados mais dois aumentos, sendo essa adição no momento de 5% (v/v) de biodiesel ao diesel, adição essa que foi adiantada para o ano de 2011, a qual era anteriormente proposta para o ano de 2013, devido principal-

mente ao aumento no consumo de diesel e o conseqüente aumento da frota de automóveis que utilizam esse combustível.

O Brasil, apesar de ser uma referência em combustíveis alternativos, representando em sua matriz energética cerca de 47% de fontes renováveis de energia, dentre as quais estão inclusos o biodiesel e etanol, ainda é bastante dependente de combustíveis não renováveis como gasolina e óleo diesel, sendo mostrado esse consumo na figura 2.

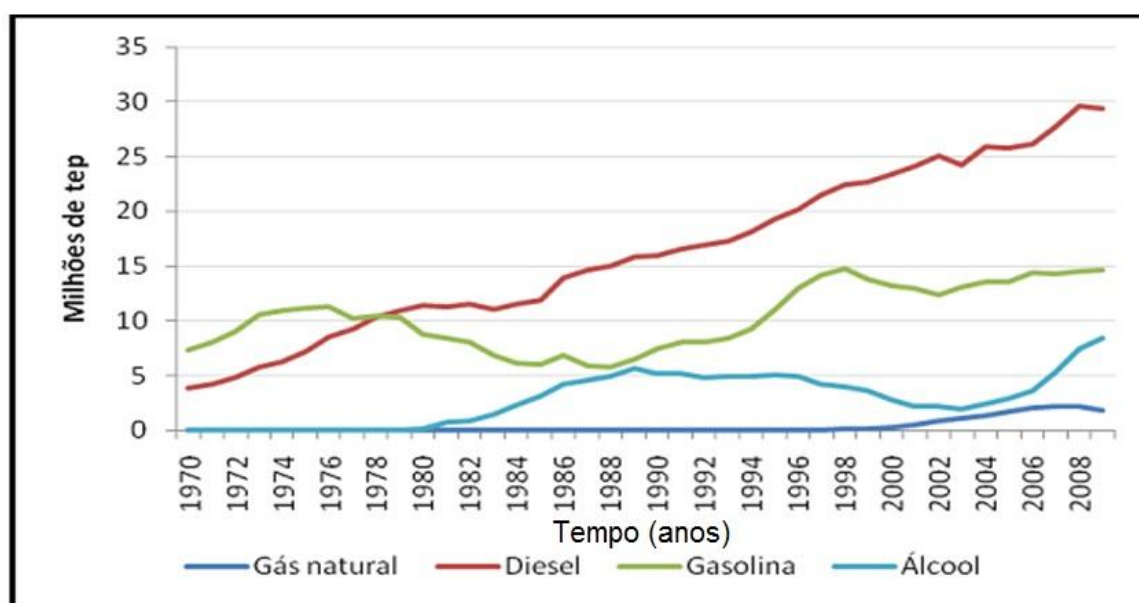


FIGURA 2: Consumo dos diferentes combustíveis no Brasil (BEN, 2010)

O gráfico acima, cujas variáveis são tep (Tonelada Equivalente de Petróleo) versus tempo (anos), mostra um crescimento substancial da quantidade de álcool consumido principalmente a partir dos anos de 1980 e uma diminuição no mesmo período do consumo de gasolina por parte dos veículos automotores. A este fato, está associada à criação do PRÓ-ÁLCOOL, cujo objetivo principal, foi a inserção desse combustível na matriz energética brasileira, a fim de diminuir o consumo de gasolina, devido ao último ser fonte não-renovável e o primeiro renovável.

Ao crescimento do consumo de diesel está associado principalmente o escoamento de mercadoria principalmente por meio rodoviário e o conseqüente aumento da frota de veículos movidos a Diesel.¹⁷

2.3 – UTILIZAÇÃO DE ALGODÃO

2.3.1 ASPECTOS GERAIS

Os primeiros registros do cultivo de algodão (*Gossypium* spp.) datam de 7 mil anos, na região onde hoje estão a Índia e o Paquistão. Com o surgimento do comércio no Oriente, a cultura expandiu-se para a Europa, onde ganhou importância. Desde então, o algodão tornou-se uma das culturas mais importantes de produção de fibras do mundo.¹⁸

O óleo de sementes de algodão é o mais antigo óleo vegetal utilizado, produzido industrialmente e consumido em larga escala no Brasil. Seu consumo declinou com o aumento da produção de soja, embora ocupe ainda lugar de grande importância econômica. A semente de algodão contém de 14 a 25% em média de óleo, sendo 1-2% de ácido graxo mirístico, 18-25% de palmítico, 1-25% de esteárico, 1-2% de palmitoléico, 17-38% de oléico e 45-55% de linoleico.¹⁹

O algodoeiro é uma planta de clima tropical, sendo que algumas cultivares pode desenvolver-se em regiões de temperatura amena. O cultivo exige umidade no solo para germinação da semente, início do desenvolvimento da planta e notadamente para o período que vai da formação dos primeiros botões florais ao início da abertura dos frutos (35 a 120 dias do ciclo de vida). Têm-se três fatores importantes para o desenvolvimento e produção do algodoeiro, sendo eles: muito calor, muita luminosidade e regular umidade no solo.²⁰

A China aparece como a maior potência do setor. O país não é somente o maior produtor mundial, com quase sete milhões de toneladas produzidas na safra 2009/2010, mas é também o maior consumidor e importador da fibra. Sozinha, a China consome quase 40% do algodão produzido no mundo. É mais que o dobro do que utiliza o segundo no ranking, a Índia com 4,2 milhões de toneladas em 2009/2010.²¹ As áreas plantadas em diversos países do mundo são mostradas na figura 3.

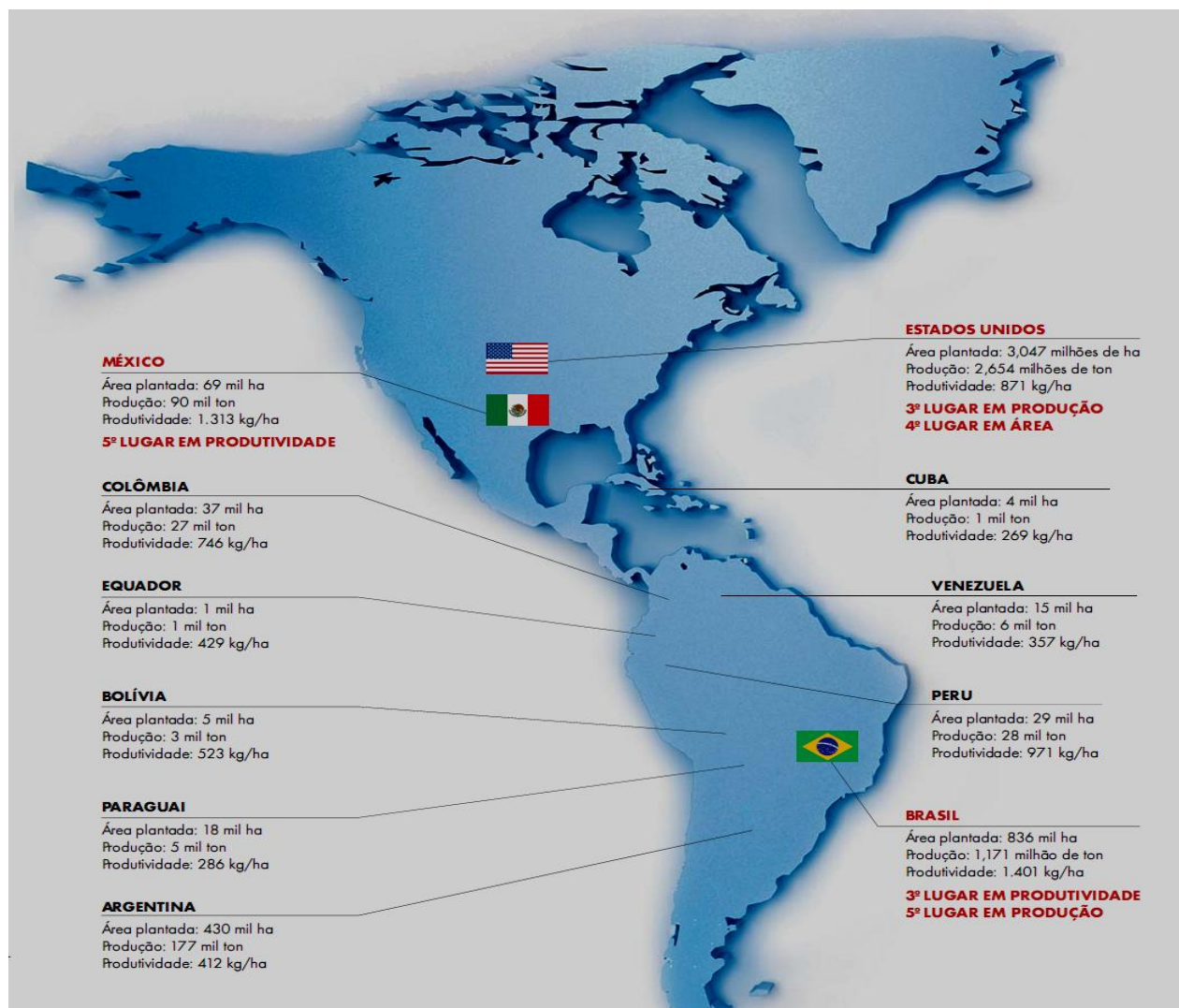


FIGURA 3: Área plantada de algodão em diversos países do continente americano ²¹

Existem duas variedades de algodão: o arbóreo e o herbáceo. O algodão arbóreo é aquele que parece uma árvore mediana, de cultivo permanente. Já a espécie herbácea é um arbusto de, no máximo, um metro de altura de cultivo anual. O algodoeiro herbáceo (*Gossypium hirsutum*) é uma planta de grande complexidade morfológica, possuindo particularidades importantes utilizadas, inclusive, na identificação da espécie dentro do gênero *Gossypium* e da família Malvaceae, da qual ela faz parte. ²²

2.3.2 NO BRASIL

No Brasil, até o início do século XIX, a cultura do algodão era do tipo arbóreo e concentrava-se predominantemente na região Nordeste. Mas, a partir de 1860, a Inglaterra introduziu a variedade herbácea no Brasil, em São Paulo, com o objetivo de incentivar a produção brasileira e diminuir sua então dependência dos produtos dos EUA, que estavam em crise devido à Guerra de Secessão. Porém, em 1871, graças à criação de taxas sobre as exportações e o aumento da safra e da qualidade do produto norte-americano, o algodão nacional entrou em uma decadência profunda. Em 1881, o Governo paulista incentivou a recuperação do algodão, visando criar um mercado interno de consumo. Surgiram fábricas de tecidos em Sorocaba, Itu, Limeira, Itapetininga, Capão Bonito de Paranapanema, Porto Feliz e Santa Bárbara do Oeste.²²

Após alguns eventos que levaram o Brasil a passar de exportador a um dos maiores importadores do mundo, tais como o Crack da Bolsa de Nova York (1929), o Brasil passou por mudanças, como exemplo o “Milagre Econômico Brasileiro” especialmente entre os anos de 1969 e 1973 (Governo Médici) e a criação da Embra-pa (1972), retomando, principalmente após a década de 90, a auto-suficiência na produção.²²

Nesse cenário de números grandiosos, o Brasil se destaca: é o quinto maior produtor de algodão com 1,2 milhões de toneladas na safra 2009/2010 e o quinto maior consumidor, com 979 mil toneladas. No quesito exportação, o País tem se saído ainda melhor: na safra 2009/2010, foi o quarto maior exportador, responsável por 433 mil toneladas e 7,7 bilhões de toneladas negociadas no mercado internacional.²¹

A região Centro-Sul do país, com destaques para os Estados de Mato Grosso, Goiás e Minas Gerais, tiveram aumentos de produção da ordem de 43%, 34% e 70% respectivamente.²³

Nos primeiros meses do ano de 2011, observou-se um aumento substancial no preço do algodão, principalmente no mercado internacional. Esse fato deveu-se

principalmente à forte redução dos estoques mundiais, ocasionados pela elevada demanda essencialmente da indústria têxtil proveniente da Ásia.

A figura 4 destaca as maiores regiões produtoras de algodão no Brasil.

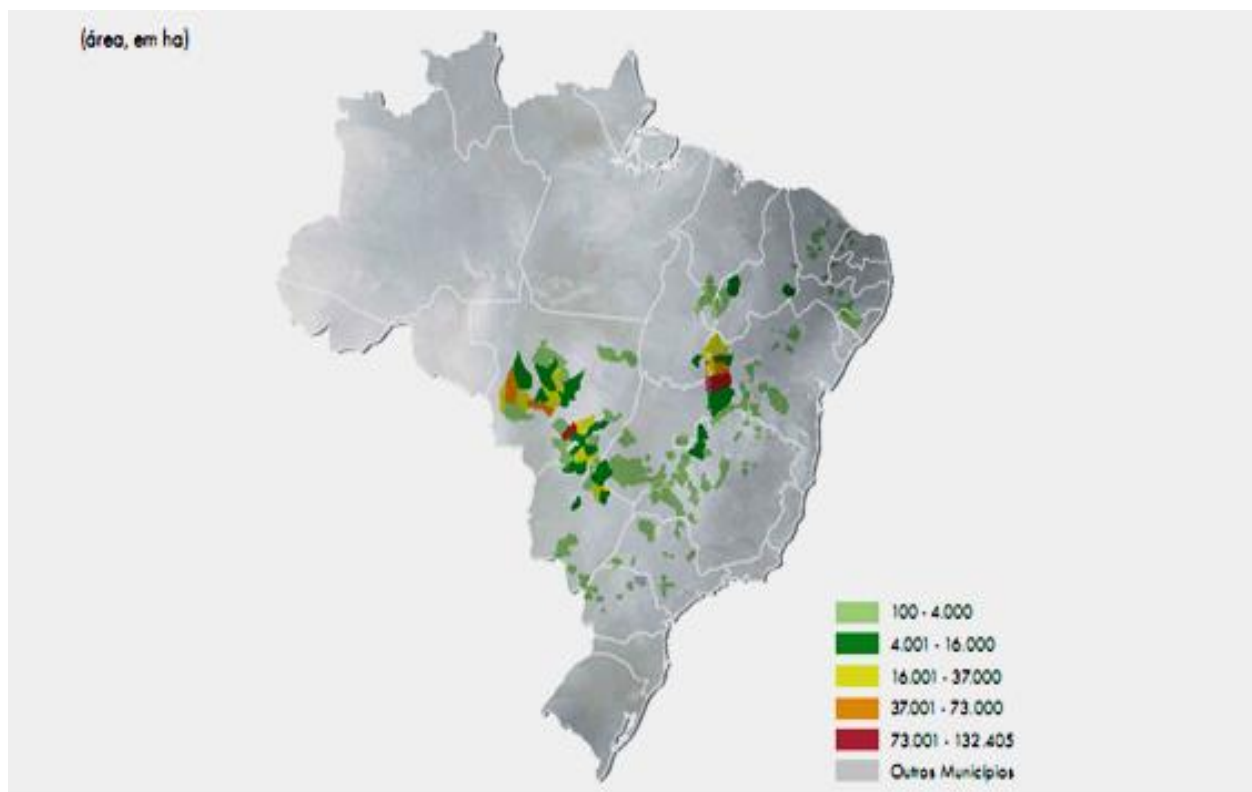


FIGURA 4: Quantidade em hectares de algodão produzido no Brasil ²²

2.4 CULTURA DO ALGODÃO

O algodão é hoje produzido por mais de 60 países. A China, a Índia, os Estados Unidos, o Paquistão e o Brasil despontam como os principais produtores. Juntos, são responsáveis por 80% da produção mundial, em torno de 23,3 milhões de toneladas. Só esses cinco países mantêm mais de 22 milhões de hectares em áreas plantadas, dos 35 milhões, em média, que são plantadas em diversos pontos do planeta. ²¹

Para esta nova safra de 2010/2011, o Comitê Consultivo Internacional do Algodão (ICAC), uma das principais entidades relacionadas à cultura, estima um crescimento de 16% na produção da fibra, em decorrência do aumento significativo no preço do algodão em 2010.

A espécie de algodoeiro *Gossypium hirsutum* é a mais plantada no mundo, com 33,31 milhões de hectares e que produz sementes com línter, é responsável por 90% da produção mundial de algodão em caroço, bastante usada pela humanidade.²⁴

O algodoeiro não é somente uma planta fibrosa e oleaginosa, mas também produtora de proteína de qualidade, podendo funcionar como suplementação animal e humano na ausência de gossipol.

A redução dos estoques mundiais, ocasionados pela alta demanda, principalmente pela indústria têxtil – proveniente da Ásia, induziram os cotonicultores nacionais a incrementarem a área plantada em 45,3% o que em valores absolutos representam 378,8 mil hectares a mais do que a área cultivada na safra 2009/2010. Devido a esse aumento na demanda do mercado internacional, principalmente o preço da cultura do algodão atingiu recorde histórico.²³

A cultura do algodão envolve dois principais produtos: a fibra e o caroço.

A fibra é extensivamente utilizada na indústria têxtil para a produção de roupas que utilizam o algodão em associação com outros materiais, como por exemplo, o poliéster. De outro lado tem-se o caroço do algodão, que inicialmente era tratado como um subproduto indesejável, inutilizável passou a ser uma matéria prima largamente utilizada na indústria de Biodiesel, juntando-se as matérias-primas já utilizadas, como soja, dendê, milho, girassol, dentre outras.

Um grave problema encontrado nesses subprodutos é a presença do gossipol não sendo essa substância interferente no processo de produção de biodiesel. Esta substância, de fórmula molecular $C_{30}H_{30}O_8$ é um composto polifenólico de cor amarela, tóxico, e que confere coloração escura ao óleo vegetal (antes do refino), e é utilizado como antioxidante de borrachas, estabilizante de polímeros vinílicos e inseticida.²⁵

2.5 REFINO E PROCESSAMENTO DO ÓLEO DE ALGODÃO

O processo de refino do óleo vegetal inicia-se com a remoção da pluma. Feito isso, o caroço do algodão é aberto, liberando o grão que é esmagado para a extração do óleo, processo feito por prensagem hidráulica e extratores químicos. O óleo obtido das sementes de algodão é de coloração escura, provocada por pigmentos que acompanham o gossipol no interior das glândulas distribuídas nos cotilédones e hipocótilo. A presença desses compostos leva à necessidade de se proceder ao refinamento do óleo para eliminação através do calor, uma vez que os mesmos são termolábeis e durante o refino são destruídos.

Um dos processos de refino do óleo bruto para obtenção do óleo refinado de algodão está descrito na figura 5.

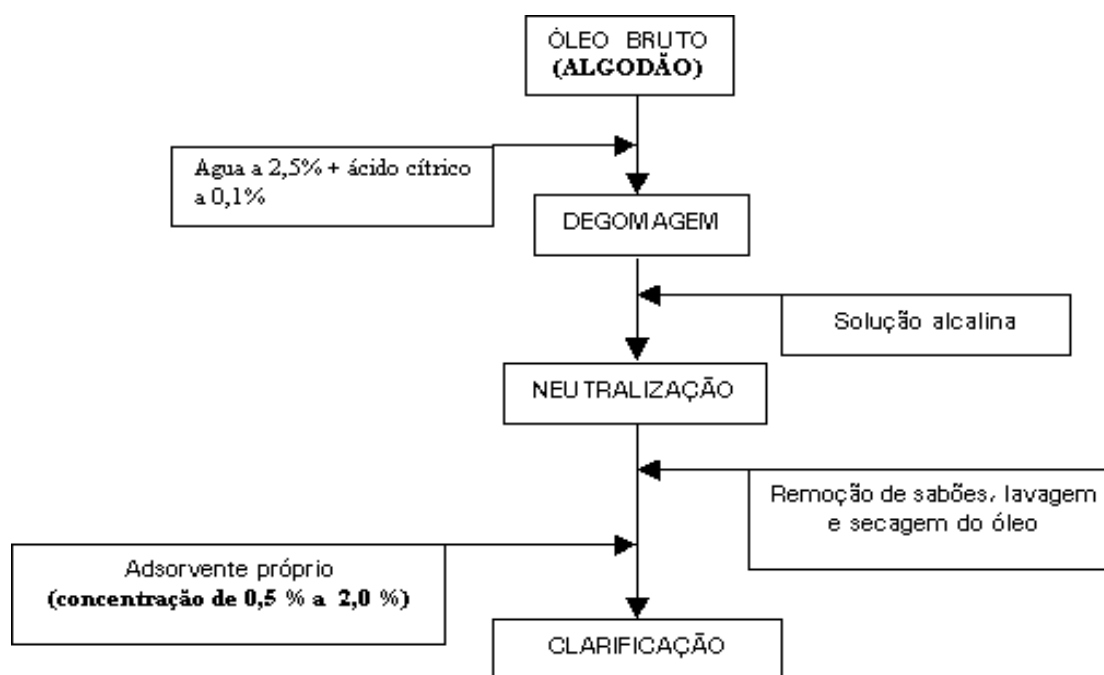


FIGURA 5: Etapas de refino do óleo de algodão. ²⁴

Na etapa de degomagem, são retirados principalmente fosfatídeos, substâncias estas que favorecem a formação de emulsões, materiais voláteis, dentre outras substâncias.

Na etapa de neutralização, são retirados principalmente pigmentos que dão uma coloração escura ao óleo bruto, sendo o aspecto visual de extrema importância, principalmente na venda do produto final.

Ainda nesta etapa, são removidos sabões, são realizadas lavagens e secagem do óleo antes de passar pelo último processo que é a clarificação.

Na clarificação, são adicionados geralmente terras raras (terras diatomáceas), ou ainda outros adsorventes em uma concentração variando entre 0,5 – 2,0% (m/v), sendo m , a massa correspondente a quantidade de adsorvente e v o volume de amostra.²⁴

Após o refino, pode-se obter um óleo comestível utilizado em temperos e frituras de excelente qualidade nutricional, devido à presença de ácidos graxos essenciais, como o ácido linoléico, que no organismo é transformado em ácido araquidônico, verdadeiramente “essencial” para o organismo humano. Além do mais, o óleo de algodão é rico em vitamina E ou alfa tocoferol, que é um antioxidante natural, o que lhe confere maior vida-de-prateleira, apresentando melhor estado de conservação, com menor probabilidade de rancificação e sofrendo menos alteração que os óleos de milho e de soja; uma colher de óleo de algodão, pesando 11g, pode satisfazer nove vezes as necessidades diárias do organismo em vitamina E.²⁴

Como subprodutos da extração do óleo, são obtidas tortas e farinhas, sendo em sua maioria utilizados na alimentação animal e na fabricação de farinhas alimentícias.

2.6 COMPOSIÇÃO E ESTRUTURA DE ÓLEOS E GORDURAS

Os óleos e gorduras são substâncias de origem vegetal, animal ou microbiana, insolúveis em água e solúveis em solventes orgânicos. A primeira distinção entre um óleo e uma gordura é na sua aparência física. De um modo geral, os óleos são definidos como substâncias líquidas à temperatura ambiente, enquanto que as gorduras caracterizam-se como substâncias sólidas. As gorduras de origem vegetal resultam de processos de hidrogenação de óleos vegetais. Os óleos e gorduras são formados, principalmente, por triglicerídeos ou triacilgliceróis, resultante da combinação entre três moléculas de ácido graxo e uma molécula de glicerol.

Os ácidos graxos presentes nos óleos e gorduras são constituídos, geralmente, por ácidos carboxílicos que contêm de 4 a 30 átomos de carbono na sua cadeia molecular e podem ser saturadas ou insaturadas.

O número de insaturações pode variar de 1 a 6, sendo que três insaturações são comuns e existe um predomínio de isômeros cis, especialmente nos óleos e gorduras naturais.

Os ácidos graxos saturados organizam-se com facilidade em cristais e como as atrações de Van der Waals são fortes, eles possuem pontos de fusão relativamente elevados. Os pontos de fusão aumentam com o aumento do peso molecular. A configuração cis da ligação dupla de um ácido graxo insaturado impõe uma curva rígida à cadeia de carbono, interferindo na organização cristalina, causando a redução da atração de Van der Waals, entre as moléculas. Conseqüentemente, ácidos graxos insaturados possuem pontos de fusão mais baixos.³¹ Os ácidos graxos geralmente encontrados em óleos vegetais são: esteárico, palmítico, oléico, linolênico e linoléico, podendo os óleos vegetais serem distinguidos quanto a presença ou ausência destes, ou ainda, diferenciá-los quanto à posição da insaturação na cadeia carbônica.

Em todo o mundo, as matérias-primas mais típicas para a produção de biodiesel são os óleos vegetais refinados. (...) Óleos refinados podem ser relativamente dispendiosos mesmo sob as melhores condições, quando comparados com os produtos derivados do petróleo, e a opção pelo óleo para a produção de biodiesel depende da disponibilidade local e da viabilidade econômica correspondente.¹³

O Brasil devido às boas condições de clima, solo e vasta extensão territorial possui uma grande diversidade de matérias primas potenciais para produção de biodiesel, como por exemplo, soja, pinhão-mansão, dendê, coco, mamona e algodão. Um dos principais parâmetros considerados para a escolha da fonte oleaginosa é o teor de óleo, sendo descrito para algumas oleaginosas na figura 6.

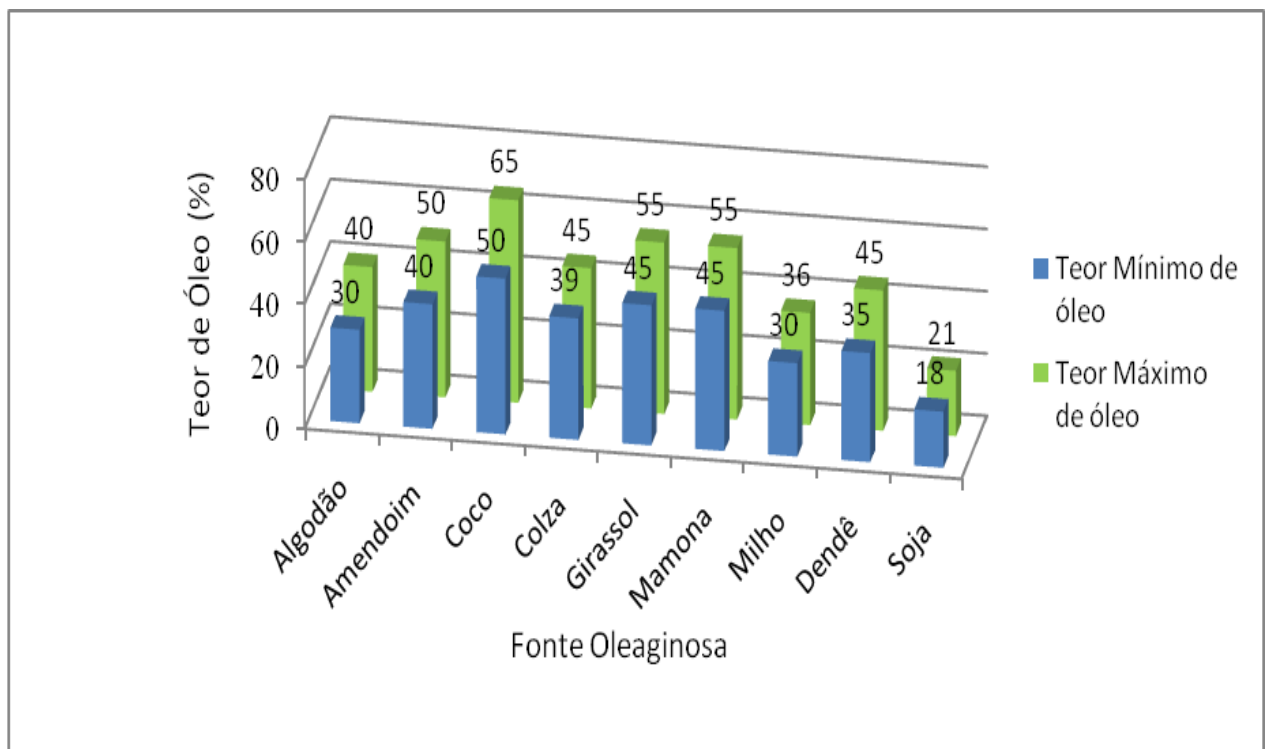


FIGURA 6: Teores mínimos e máximos de algumas fontes oleaginosas utilizadas para produção de biodiesel em porcentagem. (ABIOVE)

Outro fator que deve ser considerado é a análise da composição dos ácidos graxos presentes na matéria prima, sendo para o óleo de algodão comercial descrito na tabela 1.

TABELA 1: Composição Média dos ácidos graxos presentes no óleo de algodão refinado comercial

ÁCIDO GRAXO	NOMENCLATURA	g/100g
C< 14	---	< 0,1
C 14:0	Mirístico	0,4 – 2,0
C 16:0	Palmítico	17,0 – 31,0
C 16:1	Palmitoléico	0,5 – 2,0
C 18:0	Esteárico	1,0 – 4,0
C 18:1	Oléico	13,0 – 44,0
C 18:2	Linoléico	33,0 – 59,0
C 18:3	Linolênico	0,1 – 2,1
C 20:0	Araquídico	< 0,7
C 20:1	Eicosenóico	< 0,5
C 22:0	Behênico	< 0,5
C 22:1	Erúcico	< 0,5
C 24:0	Lignocérico	< 0,5

FONTE: ANVISA (Agência Nacional de Vigilância Sanitária)

Algumas análises tais como, densidade, índice de refração, índice de saponificação, índice de acidez, dentre outras, devem ser feitas a fim de controlar a qualidade do óleo vegetal refinado que é comercializado, sendo algumas de extrema importância quando da utilização desses para a produção de biodiesel. A tabela 2 mostra alguns desses parâmetros, sendo estes valores estabelecidos pela ANVISA.

TABELA 2: Parâmetros físico-químicos do óleo de algodão estabelecido para consumo pela ANVISA

Densidade relativa (kgm ⁻³)	918,0 – 926,0 (20°C)
Índice de refração (nD 40)	1, 458 – 1, 4666
Índice de saponificação	189 – 198
Acidez, g de ácido oléico/100g	Máximo 0,3
Índice de peróxido meq/Kg	Máximo 10

FONTE: ANVISA

2.7 ASPECTOS GERAIS DOS BIOCOMBUSTÍVEIS NO BRASIL

O Brasil por ser um país de extenso e rico território, do ponto de vista ambiental, utiliza diversas fontes de energia, como derivados de petróleo, energia nuclear, gás natural, energia hidroelétrica e Biomassa. Dentre todas, apenas as duas últimas são fontes renováveis, sendo que, mais de 52% das fontes de energia utilizadas no país são fontes não-renováveis, como mostrado pelo Boletim Energético Nacional de 2010 (BEN) na figura 7.

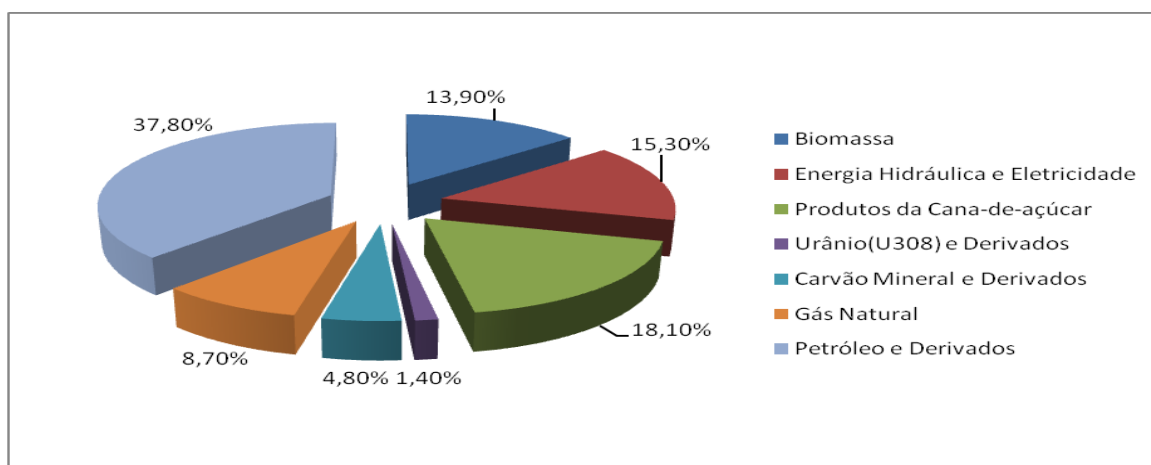


FIGURA 7: Oferta Interna de Energia (BEN, 2010)

2.8 O BIODIESEL

2.8.1 DEFINIÇÃO

O biodiesel é um combustível renovável, biodegradável e alternativo ao óleo diesel, constituído por uma mistura de ésteres metílicos e/ou etílicos de ácidos graxos. É comumente obtido a partir da reação de um triacilglicerol (TAG: muitas vezes chamado de triglicerídeo) com um álcool de cadeia curta (geralmente metanol ou etanol)²⁶ utilizando como catalisador uma base (hidróxido de sódio ou potássio) e menos freqüentemente, um ácido (em casos de alta acidez da matéria prima) tendo como subproduto o glicerol. A reação é conhecida como transesterificação.

A Lei 11.097/2005 define o Biodiesel como sendo um biocombustível derivado de biomassa renovável, para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão, ou conforme regulamento, para geração de outro tipo de energia, que possa substituir parcial ou totalmente os combustíveis de origem fóssil.

Essa mesma lei, publicada em 13 de janeiro de 2005, introduziu o biodiesel na matriz energética brasileira e ampliou a competência administrativa da ANP, que passou, desde então, a denominar-se Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. A partir da publicação da citada lei, a ANP assumiu a atribuição de regular e fiscalizar as atividades relativas à produção, controle de qualidade, distribuição, revenda e comercialização do biodiesel e da mistura óleo diesel-biodiesel.

A mesma legislação definiu a incorporação de 2 a 5% deste combustível ao diesel, sendo 2% autorizativo entre os anos de 2005 e 2007, tendo um mercado potencial de 800 milhões L/ano; 2% obrigatório entre os anos de 2008-2012 e mercado firme um bilhão L/ano; e 5% obrigatório a partir de 2013 com mercado firme de 2,4 bilhões L/ano.¹⁷

A adição de 5% (v/v) de Biodiesel em Diesel mistura chamada de B5, onde B é derivado do inglês *blend*, começou a vigorar a partir de janeiro de 2010. Esta regra foi estabelecida pela Resolução nº 6/2009 do Conselho Nacional de Política Energética (CNPE), publicada no Diário Oficial da União (DOU) em 26 de Outubro de 2009,

que aumentou de 4% para 5% o percentual obrigatório de mistura de Biodiesel ao óleo diesel.¹⁷ Devido a diversos fatores, tais como aumento da frota automotiva e um crescimento demasiado nas pesquisas envolvendo esse combustível e, além disso, o fato do preço do barril de petróleo ter chegado próximo à U\$\$100 no ano de 2008 (figura 8), a legislação foi alterada, sendo o acréscimo de 5% de Biodiesel ao Diesel iniciado no ano de 2010 (figura 9).

Deve-se destacar que esta pequena quantidade de biodiesel adicionado ao diesel, diminui significativamente os poluentes expelidos pelos escapamentos dos carros. No entanto, para que se tenha toda essa vantagem é necessário que o biodiesel tenha sua qualidade garantida. A garantia dessa qualidade só pode ser conseguida implantando-se um controle de qualidade desde o início até o fim da cadeia produtiva.

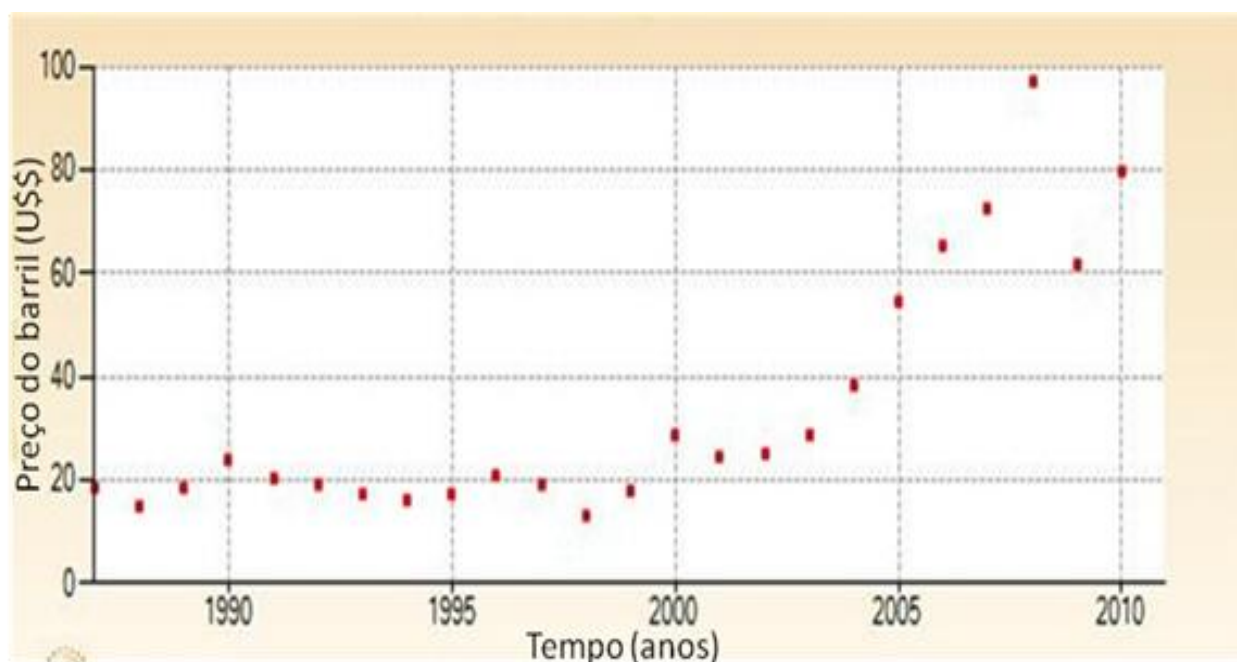


FIGURA 8: Preço médio do barril de petróleo no mercado internacional²⁷

A evolução desse biocombustível desde sua implantação em 2005 é mostrada na figura 9.



FIGURA 9: Histórico do Biodiesel desde a sua implementação em 2005 ^{29,25}.

O biodiesel pode substituir total ou parcialmente o óleo diesel de petróleo em motores do ciclo-diesel automotivos de caminhões, tratores e camionetes ou estações como geradores, podendo ser usado puro ou misturado ao diesel em diversas proporções.¹⁴

O Brasil ocupa uma posição de destaque no desenvolvimento e uso de fontes renováveis de energia visto que todo território dispõe de boas condições para o cultivo das diversas oleaginosas existentes.

2.8.2 MATÉRIAS-PRIMAS

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, como o pinhão-manso), óleos produzidos por micróbios e óleo residuais de fritura, inclusive gorduras naturais ou artificialmente hidrogenadas, sebo bovino, banha, gordura de frango, óleos de peixes.²⁹

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.³⁰

No Brasil, as matérias primas mais utilizadas para a produção de biodiesel nos últimos dois anos são mostradas na figura 10.

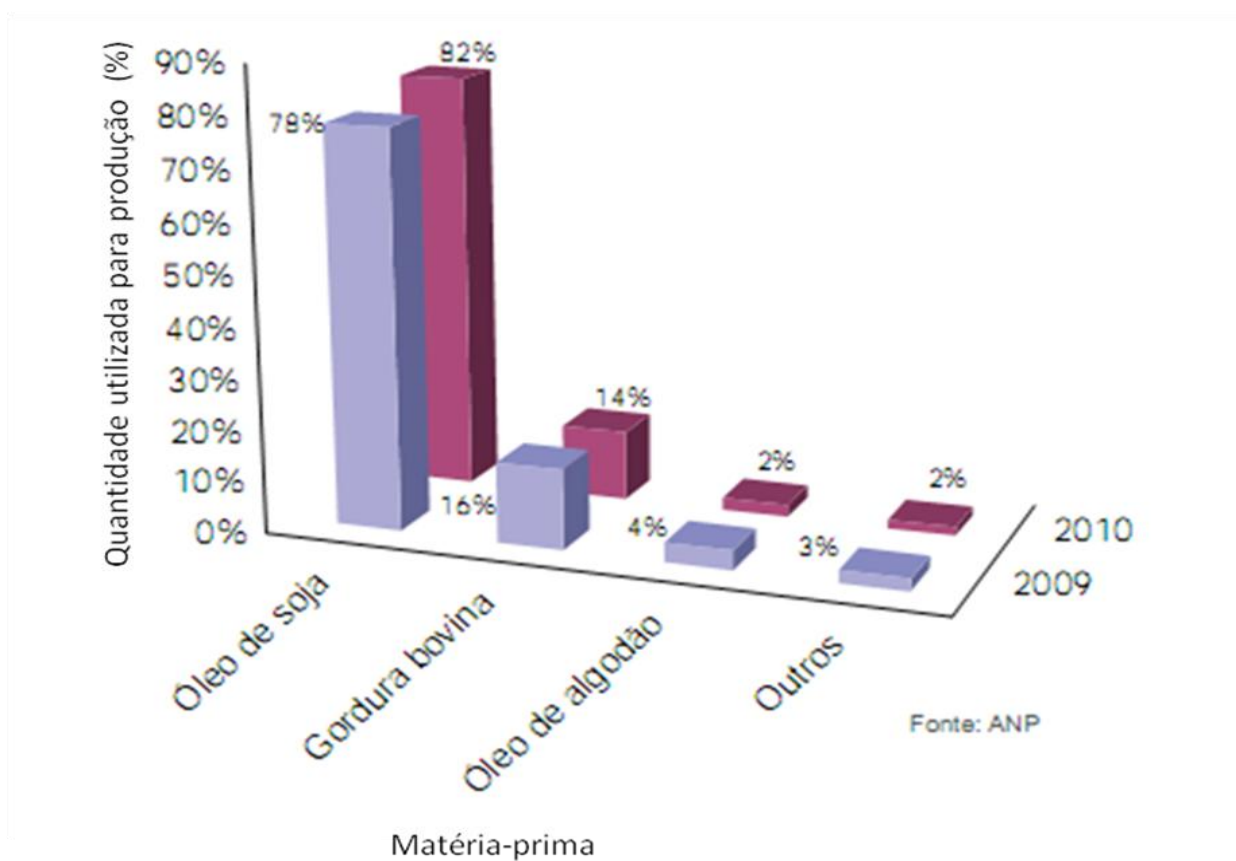


FIGURA 10: Principais matérias-primas utilizadas para produção de biodiesel (B100).²⁸

2.8.3 MERCADO INTERNO

Houve um aumento substancial na produção acumulada de biodiesel nos últimos quatro anos, sobretudo no ano de 2010, como mostrado na figura 11.

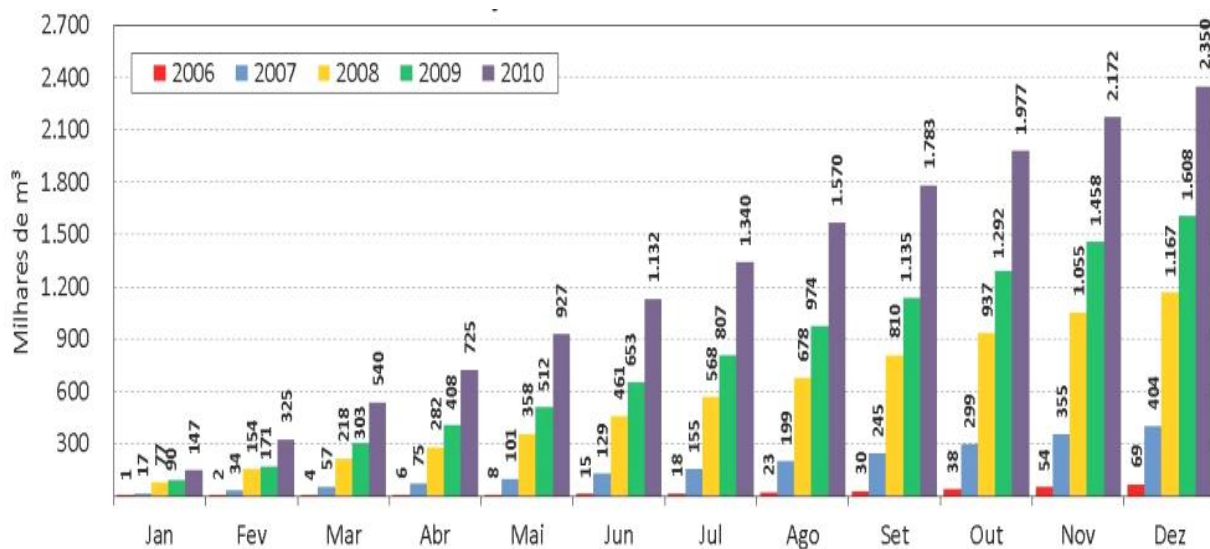


FIGURA 11: Produção de Biodiesel acumulada entre os anos de 2006/10 (ANP)

O aumento da produção de biodiesel desde a sua implantação na matriz energética brasileira tem sido significativo, com oscilações pequenas aos longos dos meses, tendo atingido no mês de Março de 2011 uma produção de 225.573 m³, sendo um aumento substancial quando comparado o ano de 2009, que foi de 131.991m³.¹⁷

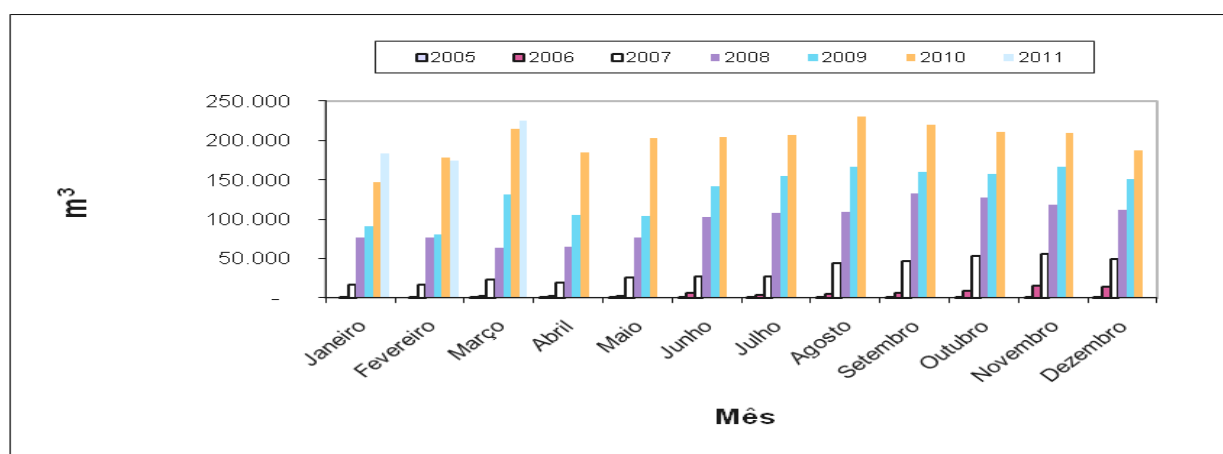


FIGURA 12: Produção de biodiesel no Brasil de 2005 a Março de 2011 (ANP)

A figura 13 mostra a produção de biodiesel no estado de Minas Gerais desde 2005. Nota-se que no mês de Março de 2011 a produção de Biodiesel no estado corresponde a aproximadamente 3,1% do volume produzido em todo o país. Em relação ao mesmo período do ano anterior houve um aumento de aproximadamente 0,1%, algo em torno de 500.000L. ¹⁷

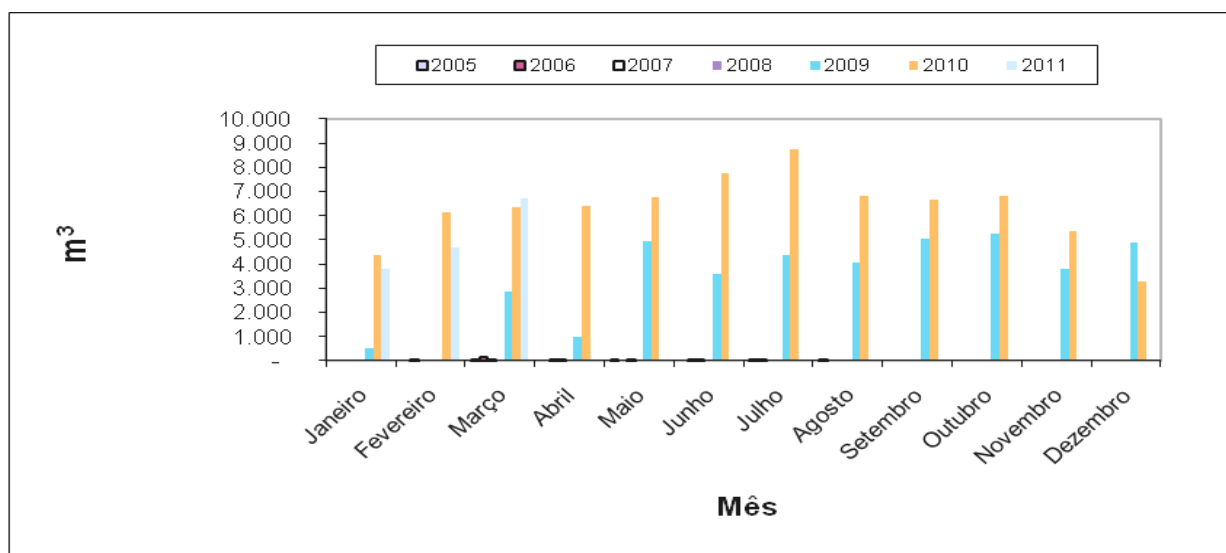


FIGURA 13: Produção de Biodiesel em Minas Gerais 2005 a 2011 (ANP, 2011)

2.9 TIPOS DE REAÇÃO

Diversos métodos podem ser empregados para a produção de Biodiesel. Para reduzir a viscosidade de óleos vegetais, aspecto imprescindível para a utilização do combustível produzido em motores diesel sem problemas operacionais, como formação de incrustações e depósitos, pode-se utilizar misturas binários com petrodiesel, pirólise, microemulsão, mistura com co-solvente e transesterificação.

2.9.1 MISTURAS BINÁRIAS COM PETRODIESEL

As misturas binárias com petrodiesel são feitas com a adição direta de óleo vegetal ao petrodiesel. Foram feitos diversos envolvendo diversos óleos vegetais, como, óleo de colza, amendoim, girassol, *jatropha curcas* e óleo de açafrão, sendo a falha no sistema de injeção e o decorrente depósito de sedimentos, devido principalmente à alta viscosidade, o principal fator negativamente desse tipo de reação. A variação da viscosidade é decorrente principalmente devido aos diferentes tipos de composição dos óleos vegetais, estando relacionado principalmente quanto ao número e variedade de ácidos graxos saturados e insaturados.¹⁴

2.9.2 PIRÓLISE

A pirólise ou craqueamento envolve a clivagem de ligações químicas para formar moléculas menores com propriedades semelhantes às do diesel de petróleo, podendo ser usada diretamente em motores convencionais. Esse processo em geral necessita de altas temperaturas e altas pressões sendo necessário um maior controle desses dois parâmetros quando comparado, por exemplo, à transesterificação. Essas reações são realizadas geralmente a temperaturas superiores a 350°C, podendo ocorrer na presença ou ausência de catalisador.¹⁴

Este processo é simples e menos poluente quando comparado a outro processo de craqueamento.

2.9.3 MICROEMULSÃO

A microemulsão é uma dispersão equilibrada de microestruturas fluidas opticamente isotrópicas com um diâmetro médio menor do que $\frac{1}{4}$ do comprimento de onda de luz visível, que se forma espontânea sob a adição de componentes anfifílicos à mistura de líquidos que, de outra forma, seriam quase imiscíveis.¹⁴

2.9.4 CO-SOLVÊNCIA

Os combustíveis híbridos de diesel podem ser formulados empregando-se um co-solvente para solubilizar as misturas de TAG's / álcool. A co-solvência geralmente ocorre quando uma mistura de solventes indiferentemente efetivos tem propriedades de dissolução muito além daquelas de cada um dos solventes, isoladamente. A co-solvência pode resultar de mecanismos similares as microemulsões, embora geralmente esteja associada a grandes concentrações de co-solventes, enquanto a solubilização em micelas ou microemulsões ocorre em concentrações relativamente diluídas do componente anfifílico.

Uma característica importante é a qualidade do produto a ser comercializado, podendo estar em desacordo com a especificação vigente, devido a inúmeros fatores tais como: qualidade da matéria-prima, composição de ácidos graxos dos óleos vegetais, catálise da produção, processo de refino e a presença de contaminantes.

A qualidade do biodiesel comercial é analisada de acordo com as normas estabelecidas pela ANP, sendo estas baseadas nas normas norte-americana, ASTM (Sociedade Americana para Testes de Materiais), EN (Normas Européias) e Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT).

2.9.5 TRANSESTERIFICAÇÃO

A transesterificação de um óleo com monoálcoois (alcóolise), especificamente metanol ou etanol, podendo ainda ser realizada com isopropanol, promove a quebra da molécula dos triacilglicerídeos, gerando uma mistura de ésteres metílicos ou etílicos dos ácidos graxos correspondentes, liberando glicerina como co-produto. A massa molecular desse monoésteres é próximo ao do diesel. O mecanismo de transesterificação realizado nesse processo é mostrado na figura 15:

A similaridade encontrada nas massas moleculares estende-se às propriedades físico-químicas, o que incentivou o testes de ésteres graxos como melhor sucessor do diesel que os óleos vegetais "*in natura*".¹⁵

Antes de ser realizada a reação de transesterificação, devem ser feitas análises tais como índice de acidez, teor de água, na matéria-prima (óleo vegetal), pois podem ocorrer reações paralelas a reação de transesterificação (figura 14), sendo a reação de saponificação a mais comum. (figura 15)

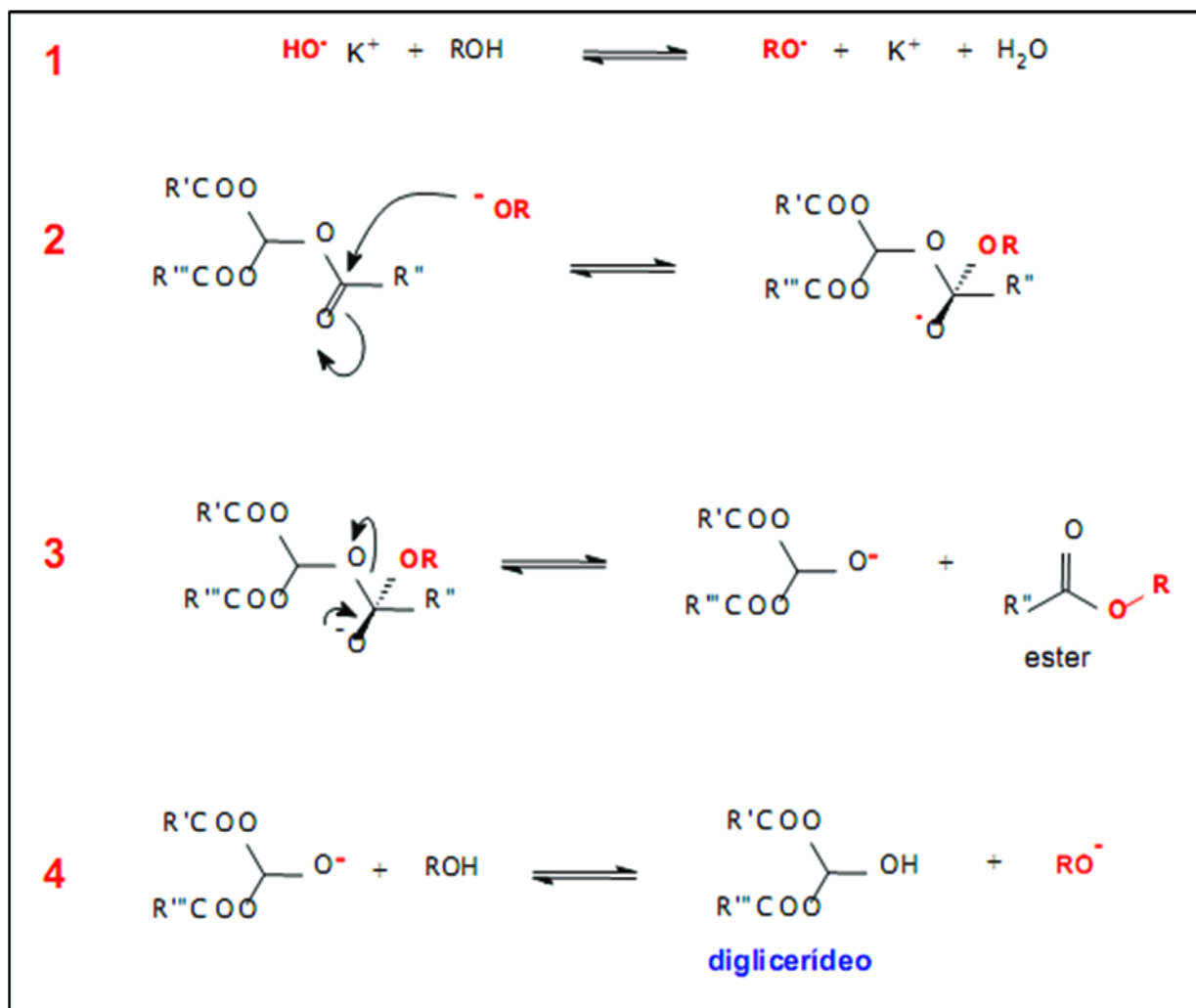


FIGURA 14: Mecanismo da 1ª etapa de transesterificação alcalina rota metílica³²

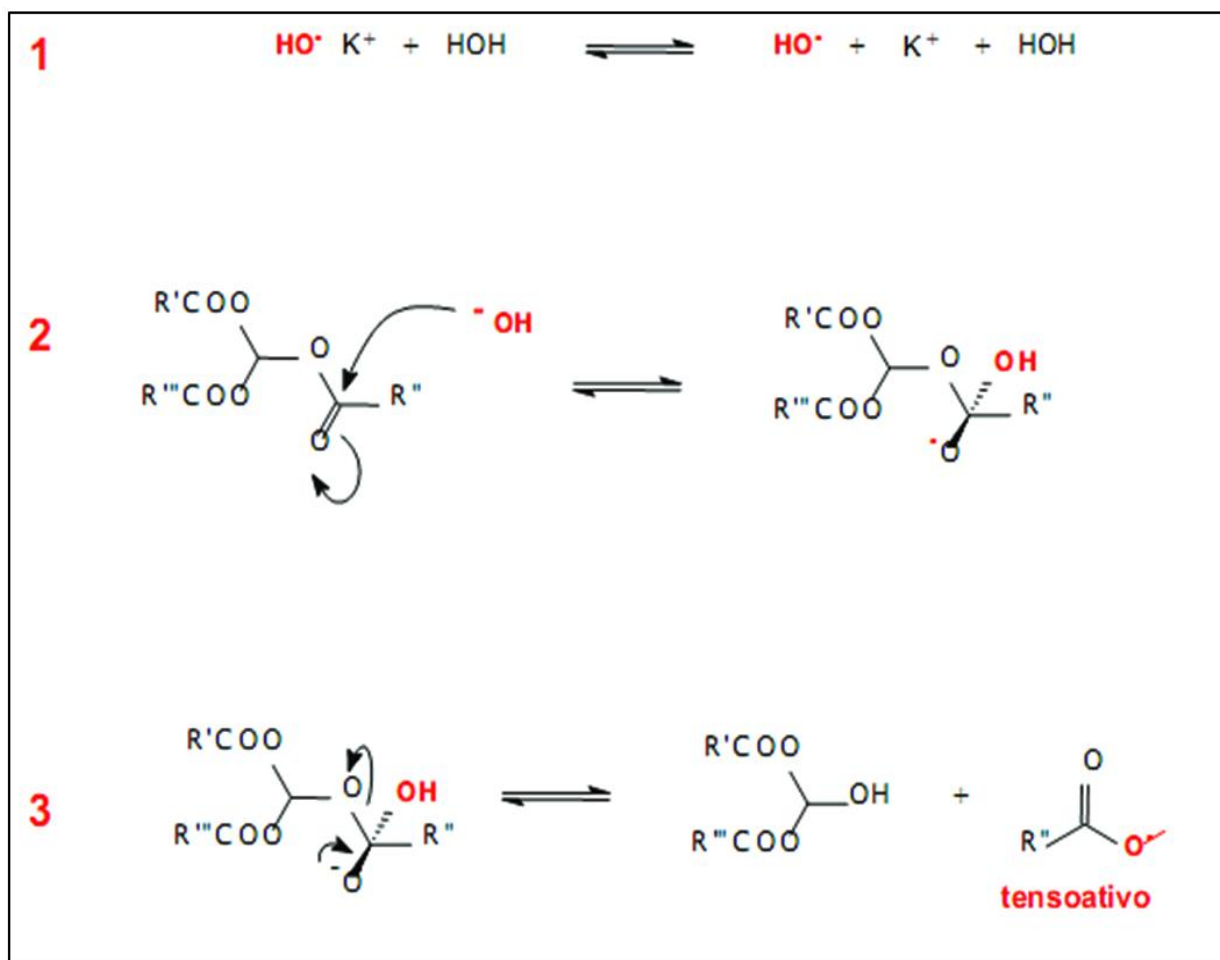


FIGURA 15: Mecanismo da 1ª etapa da reação de saponificação ³²

A transesterificação dos óleos vegetais é o mais efetivo processo de moléculas de triglicerídeos em moléculas menores, em moléculas de cadeia contínua de ácidos graxos metílicos ou etil ésteres. Nessa transformação, a viscosidade do biodiesel é reduzida de 10 a 15 vezes em relação ao óleo. Outros parâmetros como o número de cetano, conteúdo energético e densidade dos ésteres de ácidos graxos são similares ao diesel de petróleo. ³³

Um dos principais parâmetros analisados para reação de formação de ésteres a partir de matérias primas oleaginosas é a acidez. O valor da acidez é uma medida da quantidade de hidróxido de potássio requerida para neutralizar a amostra. O valor da acidez para transesterificação alcalina de ser reduzido para menos de 2,0 mgKOH/g de amostra. ³⁴

Para amostras com teor de ácidos graxos livres menor que 2,0% a transesterificação alcalina é preferencial em relação à catálise ácida. Os principais catalisado-

res na transesterificação alcalina a níveis industriais são hidróxido de sódio e hidróxido de potássio.³⁴

2.10 PERSPECTIVAS FUTURAS

Com a consolidação do mercado de etanol combustível, o mercado de biodiesel, apesar de estar momentaneamente em fase de testes, sem adaptações primeiras nos motores do ciclo diesel existentes e adicionado comercialmente em pequenas porcentagens ao diesel mineral, deverá estabelecer-se, pois trata-se principalmente de um combustível renovável e menos poluente, e além disso, possui propriedades físicas e químicas muito próximas do diesel mineral, o que faz com que este combustível possa substituir ou diminuir o consumo de diesel convencional em anos vindouros. Para isso, contudo, o Brasil conta com diversos fatores, tais como, extensas áreas e boas condições de clima e solo, possibilitando variedades de matérias-primas para produção e ainda, incentivos fiscais por parte do Governo Federal, com o intuito de consolidar a presença desse biocombustível na matriz energética brasileira, com preços competitivos e tecnologias semelhantes às encontradas nos países os quais este já está estabelecido.

CAPÍTULO 3 - PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

3.1 METODOLOGIAS PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL

A reação de conversão de triglicerídeos em ésteres utilizada no presente trabalho foi a reação de transesterificação, sendo o biodiesel produzido a partir do óleo de algodão refinado, obtido junto à CARGIL, empresa sediada em Uberlândia – MG, a título de doação, sintetizado pelas seguintes rotas:

3.1.1 ROTA METÍLICA

Inicialmente obtêm-se o metóxido de potássio, misturando-se 20 g de metanol com 1g de KOH em uma razão de 10:2 (m/v) de óleo em relação ao álcool e 1% em massa de KOH em relação ao óleo e razão molar de 6:1 óleo/álcool.³⁵ Para uma melhor homogeneização da mistura, a mesma é colocada em banho ultrassônico por aproximadamente 10 minutos, até que todo o hidróxido de potássio seja dissolvido.

Em seguida, mistura-se o metóxido de potássio à 100g de óleo de algodão e coloca-se sobre uma placa de aquecimento com agitação por barra magnética, para efetuar a reação de transesterificação, durante um período de 40 minutos a temperatura ambiente.³⁵

Ao término da reação, a mistura é transferida para um funil de decantação, com o intuito de separar as fases. Após meia hora aproximadamente, é possível observar duas fases bem distintas: uma fase rica em ésteres metílicos, menos densa e mais clara e uma fase rica em glicerina, mais densa e mais escura, como mostrado na figura 16.



FIGURA 16: Sistema Binário Biodiesel Metílico/Glicerina após a reação de transesterificação

Após repouso de 24 horas, a glicerina é recolhida e o biodiesel segue para o processo de lavagem. No processo de lavagem, foram realizadas seis lavagens de 50 mL cada, com água destilada a uma temperatura de aproximadamente 85°C, cujo objetivo é retirar todas as impurezas restantes do processo de transesterificação, tais como, resíduos, subprodutos e excedentes do álcool ou catalisador. As lavagens são realizadas no próprio funil de separação, sendo separada a água do biodiesel a cada etapa.

Após esse processo, o biodiesel é colocado em um balão de fundo redondo e destilado à pressão reduzida (100mmHg) a uma temperatura de 80°C durante uma hora, com rotação de 80 rpm.

O produto final foi armazenado em recipiente de vidro envolto por papel alumínio e guardado em local com baixa luminosidade e umidade, a temperatura ambiente para posterior análise.

3.1.2 ROTA ETÍLICA

Primeiramente, dissolve-se 1g de hidróxido de potássio em 40g etanol anidro formando o etóxido de potássio. A reação é realizada em razão 10:4 (m/v) de óleo em relação ao álcool e 1% do catalisador em relação ao óleo e em uma razão molar de 3:1 óleo/álcool. Após ultrassonicada, essa mistura é adicionada a 100g de óleo refinado e em seguida é transferida para um agitador por barra magnética permanecendo em agitação constante à temperatura ambiente por aproximadamente 120 minutos.³⁵

Depois de finalizada a reação, a mistura foi transferida para um funil de separação e após uma hora pode-se observar a separação de fases entre o biodiesel formado e a glicerina produzida, como pode ser visto na figura 17.



FIGURA 17: Sistema Binário Biodiesel Etílico/Glicerina após reação de transesterificação.

Após repouso, o biodiesel seguiu para lavagem e posterior armazenamento, semelhante ao que aconteceu para a rota metílica.

3.2 ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS DO ÓLEO DE ALGODÃO E BIODIESEIS

As análises do óleo foram realizadas de acordo com as normas da AOCS (American Oil Chemists Society). As análises do biodiesel puro (B100) foram realizadas de acordo com as normas da ASTM e Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) indicadas pela Resolução nº 4 da ANP.

As análises realizadas para o óleo de algodão e para os ésteres seguiram normas analíticas de referências, as quais estão descritas na tabela 3.

TABELA 3: Normas analíticas de referências utilizadas nas análises físico-químicas do óleo e biodieseis de algodão

Parâmetros	ABNT	ASTM	EN
Cor ASTM		1500	
Densidade a 20°C	NBR 7148	D-1298	ISO 3675
Estabilidade à oxidação a 110°C			14112
Índice de Acidez	NBR 14448	D-664	14104
Índice de refração a 40°C	MB-299		
Índice de Saponificação	MB-75		
Índice de peróxidos	NBR 9678		
Ponto de Fulgor	MB-50	D-93	
Teor de Água		D-6304	ISO 12937
Viscosidade Cinemática a 40°C	NBR 10441	D-445	ISO 3104

3.2.1 DETERMINAÇÃO DO ÍNDICE DE SAPONIFICAÇÃO

O índice de saponificação consiste em definir a massa (mg) de álcali necessária para neutralizar os ácidos graxos, resultantes da hidrólise de um grama de amostra, ³⁶ sendo inversamente proporcional a massa molecular média dos ácidos graxos dos glicerídeos presentes. É importante, para demonstrar a presença de óleos ou gorduras de alta proporção de ácidos graxos de baixo peso molecular, em misturas com outros óleos e gorduras.

Pesa-se 5 gramas da amostra de óleo refinado e transfere-se para um balão de 250 mL de fundo redondo. A seguir, adicionou-se 50 mL de uma solução alcoólica de KOH 0,5 molL⁻¹.

Ao balão, conecta-se um condensador e uma manta de aquecimento, permanecendo o sistema em refluxo, por aproximadamente uma hora.

Ao término do tempo, é adicionado 3 gotas de fenolftaleína à solução resultante e, ainda quente, a mistura é titulada com uma solução de HCl 0,5 molL⁻¹ até o desaparecimento da coloração rósea.

O cálculo para determinação do índice de saponificação foi baseado na **Equação 1**.

$$\text{ÍNDICE DE SAPONIFICAÇÃO} = \frac{28,06 \times fc \times (B - A)}{P}$$

EQUAÇÃO 1: Cálculo do Índice de saponificação (I.S)

Onde *fc* = Fator de correção da solução de HCl 0,5 molL⁻¹

A = Volume de HCl gasto na titulação da amostra (mL)

B = Volume de HCl gasto na titulação do branco (mL)

P = Peso da amostra (g)

28,06 = massa referente à solução de KOH 0,5 molL⁻¹

3.2.2 CROMATOGRAFIA DE CAMADA DELGADA (CCD)

A cromatografia de camada delgada (CCD) é uma técnica de adsorção líquido-sólido, onde a separação se dá pela afinidade dos componentes de uma mistura pela fase estacionária. Essa técnica permite a separação de diversos constituintes de uma amostra, empregando um único solvente ou a mistura em proporção adequada de dois ou mais solventes.

Para as análises dos ésteres de algodão (metílico e etílico) e também para óleo vegetal refinado, empregou-se uma mistura de solventes. Essa mistura consistiu em hexano: acetato de etila: ácido acético na proporção volumétrica de 100: 5,5: 2,8.³⁷

Utilizou-se uma placa de sílica comercial Alugran® SIL G 20cm x 20cm x 0,20 mm da marca Macherey-Nagel, da qual cortou-se placas menores de aproximadamente 10cm x 4cm x 0,29 mm nas quais são adicionadas as amostras com a utilização de um capilar de vidro afim de conseguir mínimas adições de amostra acerca de 1cm da base da placa em linha horizontal, com espaçamento de aproximadamente 0,75 cm entre uma amostra e outra. Após a inserção das amostras na placa, transfere-se a mesma para uma cuba de base quadrada de lado 4,0cm, contendo cerca de 3mL a mistura de solvente de arraste, já descrita anteriormente, onde ocorre a percolação do solvente pela placa até cerca de 1cm da borda superior.

Percolado o solvente, a placa foi retirada da cuba para que ocorresse a secagem e em seguida foi colocada em uma cuba contendo cristais de iodo, sendo revelados os diferentes constituintes devido à presença de sinais cromatográficos.

3.2.3 CROMATOGRAFIA GASOSA

Os gases ou as substâncias voláteis podem ser separados utilizando-se a Cromatografia Gasosa. A separação baseia-se na diferente distribuição das substâncias da amostra entre uma fase estacionária (sólida ou líquida) e uma fase móvel (gasosa).³⁸

Em cromatografia gasosa, a fase móvel é um gás inerte e a separação ocorre devido às interações das moléculas da amostra com a fase estacionária contida em uma coluna ³⁹ sendo os processos físicos envolvidos na separação são de sorção: adsorção ou absorção (partição). Sendo a fase estacionária um sólido ocorre a adsorção dos compostos, e no caso de ser um líquido, ocorre a partição. Em CG, o retorno dos compostos à fase móvel está relacionado à volatilidade dos mesmos.

A cromatografia gasosa permite muitas vezes, a análise de dezenas de substâncias de uma mesma amostra. O uso bastante acentuado da cromatografia gasosa se deve também aos baixos limites de detecção que podem ser conseguidos. Dependendo do tipo de substância analisada e do detector empregado, consegue-se detectar cerca de 10^{-12} g ou até menos. É importante salientar ainda que a cromatografia gasosa é excelente como técnica quantitativa, sendo possível a obtenção de resultados quantitativos em concentrações que variam de picogramas a miligramas. ³⁹

A CG pode ser usado para a determinação da conversão de ácidos graxos em ésteres na preparação do Biodiesel através da análise do teor de ésteres como estabelecido pela ANP. ¹⁷ A análise de composição dos ésteres metílicos utilizando um cromatógrafo a gás 7890A da Agilent Technologies com uma coluna capilar CPWAX 52CB de comprimento 30 m, diâmetro interno 0,25mm, espessura de filme 0,25 micrometros, nas seguintes condições: volume de injeção = 0,5 µL, Forno a 175 °C, Temperatura do injetor a 250 °C, Temperatura do detector FID = 390 °C, pressão do hidrogênio = 200kPa, vazão de 2ml/min e tempo de análise de 20minutos. Após a obtenção do cromatograma calculou-se a composição a partir da área de cada um dos respectivos ésteres de ácidos graxos.

3.2.4 ÍNDICE DE ACIDEZ

O índice de acidez é a massa de hidróxido de potássio (em miligramas) consumida na neutralização dos ácidos livres presentes em um grama de amostra de óleo. ³⁶ A acidez livre dos óleos e gorduras decorre da hidrólise parcial dos triglicerídeos não sendo, portanto, uma constante ou característica, mas uma variável inti-

mamente relacionada com a natureza e qualidade da matéria prima, com a qualidade e o grau de pureza do óleo, com o seu processamento e, principalmente, com as condições de armazenamento.

Altos índices de acidez têm um efeito bastante negativo sobre a qualidade do óleo, a ponto de torná-lo impróprio para a alimentação humana ou até mesmo para fins carburantes. Além disso, a pronunciada acidez dos óleos pode catalisar reações intermoleculares dos triacilgliceróis, ao mesmo tempo em que afeta a estabilidade térmica do combustível na câmara de combustão. Também, no caso do emprego carburante do óleo, a elevada acidez livre tem ação corrosiva sobre os componentes metálicos do motor.

Essa análise foi realizada pesando-se 3 gramas de amostra. Usou-se também 30mL de uma solução de tolueno-etanol (1:1 v/v) e solução alcoólica 0,1molL⁻¹ de KOH como titulante. O ponto final é detectado com o auxílio do software do aparelho. O aparelho utilizado foi um Titulador Automático Titrino Plus 848 da Metrhom.

O cálculo do índice de acidez foi baseado na **Equação 2**.

$$\text{ÍNDICE DE ACIDEZ} = \frac{V \times f \times 5,61}{P}$$

EQUAÇÃO 2: Cálculo do Índice de Acidez (I.A)

Onde f = Fator de correção da amostra de KOH 0,1 molL⁻¹

V = Volume gasto na titulação (mL)

P = Peso da amostra (g)

5,61 = massa referente à solução de KOH 0,1 molL⁻¹

3.2.5 ÍNDICE DE PERÓXIDO

O índice de peróxido é a medida do conteúdo de oxigênio reativo em termos de miliequivalentes de oxigênio por 1000g de gordura, sendo que este método determina todas as substâncias que oxidam o iodeto de potássio, consideradas esses como peróxidos ou produtos similares provenientes da oxidação de gorduras, estando então esse índice diretamente relacionado com a Estabilidade à Oxidação.⁴⁰

Essa medida determina todas as substâncias, em termos de miliequivalentes de peróxido por 1000g de amostra, que oxidam o iodeto de potássio nas condições do teste.

Estas são geralmente consideradas como peróxidos ou outros produtos similares resultantes da oxidação dos ácidos graxos, portanto qualquer variação no procedimento do teste pode alterar o resultado da análise.

Para a análise, utiliza-se um aparelho de titulação automática, Titrino Plus 848 da Metrohm-Pensalab, o qual utiliza uma solução de tiosulfato $0,0992 \text{ mol} \times \text{L}^{-1}$ padronizada com dicromato de potássio, sendo o ponto final da determinação dado por um eletrodo potenciométrico de platina.

O preparo da solução a ser titulada é feito pesando-se aproximadamente 5 gramas da amostra em um béquer de 100 mL. Adiciona-se 30 mL de uma solução 3:2 (v/v) de ácido acético: clorofórmio, respectivamente e agita-se até a dissolução da amostra. Adiciona-se 0,5 mL da solução saturada de KI e deixa-se em repouso ao abrigo da luz por aproximadamente 1 minuto. Acrescenta-se 30 mL de água e então coloca-se a amostra no titulador automático sob agitação constante e insere-se o valor da massa utilizada no local determinado pelo software do aparelho.

Faz-se necessário a realização de um branco, semelhante ao modo citado anteriormente, porém sem adição da amostra. A preparação do branco elimina ou mesmo minimiza a possibilidade de interferentes, garantindo assim a confiabilidade da análise.

O resultado final da análise é gerado pelo próprio aparelho o qual através da derivada da curva gerada determina o ponto final da titulação.

O cálculo do índice de peróxido foi baseado na **Equação 3**.

$$\text{ÍNDICE DE PERÓXIDO} = \frac{(A-B) \times N \times f \times 1000}{P}$$

Equação 3: Cálculo do índice de peróxido

Onde : A = Volume de tiosulfato de sódio gasto na titulação (mL)

B = Volume de tiosulfato de sódio gasto na titulação do branco (mL)

N = normalidade da solução de tiosulfato de sódio

f = fator de correção da solução de tiosulfato de sódio

P = peso da amostra (g)

O aparelho utilizado nessa análise é mostrado na figura 18.



FIGURA 18: Titulador automático utilizado na análise do índice de peróxido

3.2.6 DETERMINAÇÃO DO PONTO DE FULGOR

O ponto de fulgor é definido como a mais baixa temperatura, na qual a aplicação da chama provoca a ignição dos vapores acima da superfície do líquido.

Para essa determinação, utiliza-se um aparelho de vaso aberto Cleveland. O funcionamento do aparelho consiste em passar sobre a amostra uma pequena chama-piloto de diâmetro máximo de 5 mm a no máximo 2 mm da cuba de amostragem a intervalos de tempo especificados de modo que a chama a cada vez que passa sobre a cuba apresenta sentido alternado e permanecer sobre a cuba por cerca de 1 segundo. Posiciona-se um termômetro com seu bulbo imerso na amostra dentro da cuba de modo a não tocar no fundo da cuba conforme a figura 19.



FIGURA 19: Aparelho para determinação do ponto de fulgor

O ensaio consiste em aquecer a cuba de ensaio preenchida com amostra até o nível especificado (aproximadamente 75 mL de amostra). Aquece-se a amostra rapidamente no início da análise, porém ao se aproximar da provável temperatura de inflamação da amostra, que pode ser visto devido a saída de uma fumaça branca e também pelo início de borbulhamento da amostra, reduz-se o aquecimento. Utiliza-se uma razão de aquecimento de cerca de 5°C/min por volta de 56°C antes da temperatura esperada; a 28°C antes do resultado empregou-se um aquecimento de 2°C/min até o ponto de fulgor que é identificado conforme a definição anteriormente dada.

3.2.7 DETERMINAÇÃO DA VISCOSIDADE CINEMÁTICA A 40°C

A viscosidade pode ser definida como a resistência que o fluido oferece a deformação por cisalhamento (escoamento). De outro modo, pode-se dizer que a viscosidade corresponde ao atrito interno dos fluidos devido basicamente a interações intermoleculares, sendo associado à temperatura, de forma que ao alterá-la, a viscosidade também mudará. A medida de viscosidade é um importante parâmetro a ser analisado na produção de Biodiesel, haja visto que um biodiesel com alta viscosidade promoverá uma baixa fluidez do combustível durante a injeção na câmara de combustão do motor diesel, prejudicando o sistema de injeção e promovendo o desgaste de seus componentes como por exemplo da bomba injetora por realizar um trabalho excessivo e pesado no momento de injeção do combustível. A alta viscosidade pode significar também, uma baixa conversão de ácidos graxos (triglicerídeos) em ésteres metílicos ou etílicos e ainda uma queima inadequada e/ou do combustível, aumentando a quantidade de gases poluentes na atmosfera, tais como monóxido de carbono ou mesmo carbono (fuligem), e até o entupimento dos bicos injetores. A baixa viscosidade também é um problema, pois pode causar vazamentos, desgastes às partes constituintes dos motores, como por exemplo, pistões, conexões e bombas combustíveis.

A amostra é injetada e depois irá escorrer pela parte de dentro do tubo. Durante a descida, a amostra atinge a temperatura do banho viscosimétrico, composto de uma cuba de vidro com aproximadamente 5 litros de óleo de silicone. Quando a amostra passa pelo primeiro detector, a marcação do tempo é iniciada. Quando passa pelo segundo detector, o tempo é parado. O tempo entre essas duas marcações permite ao software, calcular a viscosidade usando uma constante determinada constante de tubo, diferenciando para o tipo de amostra analisada, demonstrada de acordo com a **Equação 4**.

$$\text{VISCOSIDADE CINEMÁTICA} = C \times t$$

Equação 4: Determinação da viscosidade cinemática a 40°C

Onde:

V = Viscosidade da amostra (mm^2s^{-1})

C = Constante do tubo (mm^2)

t = tempo de escoamento entre o primeiro e segundo detector (s)

Para as análises dos ésteres, a constante de tubo após calibrada foi de aproximadamente $0,07\text{mm}^2$.

As análises foram realizadas em um viscosímetro de banho, como mostrado na figura 20.



FIGURA 20: Viscosímetro utilizado para análise de viscosidade cinemática a 40°C

3.2.8 ANÁLISE DA MASSA ESPECÍFICA DO BMA E BEA

Utilizou-se para a determinação das densidades do BMA e do BEA o equipamento modelo DA-500 da Kyoto (figura 21), de acordo com a norma ASTM D-4052, na o intervalo de temperatura de 10 a 50°C com intervalos de 5°C. A partir desses dados de densidade em função da temperatura construiu-se um gráfico calculando-se uma equação matemática a qual podemos utilizar para descrever como é o comportamento da densidade em função da temperatura, sendo estes gráficos mostrados nas figuras 29 e 31.



FIGURA 21: Densímetro utilizado para análise de Massa Específica dos Biodieseis Metílico e Etílico de Algodão

3.2.9 DETERMINAÇÃO DE COR ASTM

Esta análise tem como objetivo comparar a coloração dos diferentes biodieseis seguindo um padrão ASTM da marca Orbeco Hellige, no qual cada cor recebe uma numeração específica, sendo que quanto mais escura, maior será o valor da amostra.

Para realizar essas análises utilizou-se um colorímetro padrão como o mostrado na figura 22 com duas cubetas, sendo uma para adicionar a amostra a ser

analisada (cerca de 20 mL) e na segunda cubeta, água destilada que será utilizada como branco no critério comparativo. Observa-se então a coloração da amostra comparando com o padrão e regula-se o ajuste do colorímetro de modo a obter as cores as mais similares possíveis. O resultado é dado por uma escala que varia de acordo com o ajuste utilizado.



FIGURA 22: Colorímetro Orbeco Hellige para determinação de cor ASTM

3.2.10 DETERMINAÇÃO DA ESTABILIDADE À OXIDAÇÃO

Em virtude da composição do biodiesel, o entendimento da oxidação não é simples pelo fato de que os ácidos graxos geralmente ocorrem em misturas complexas, com componentes menores nas misturas, catalisando ou inibindo a oxidação, além disso, quantidades significativas de ésteres de ácidos oléico, linoléico e linolênico também podem afetar a oxidação. Outros fatores como elevada temperatura, presença de luz, metais ou iniciadores promovem a oxidação desses materiais graxos.⁴¹

As cadeias alquílicas dos ácidos graxos possuem vários níveis de insaturações, com duplas ligações em configuração cis. Quando essas múltiplas ligações duplas estão presentes e não estão conjugadas, são separadas por um único grupo metileno.

A estabilidade à oxidação não depende do número total de duplas ligações, mas do número total de sítios bis-álílicos, que são os hidrogênios ligados aos carbonos adjacentes aos carbonos insaturados, ^{42, 43,44} figura 23.

Na presença de oxigênio molecular, O₂, o processo de autooxidação das cadeias olefínicas, geralmente, apresenta um tempo de indução durante o qual a reação de formação de peróxidos ou hidroperóxidos é lenta, chamada iniciação, seguido por uma fase mais rápida denominada propagação, a qual finda em reações entre radicais gerando produtos diversos e a uma etapa de terminação, sendo, a utilização de antioxidantes feita para prolongar a etapa de iniciação ou de reduzir a duração da propagação.

A complexa variedade de produtos da oxidação de propagação é o reflexo do processo de decomposição de peróxidos e hidroperóxidos. Vários tipos de reações podem ocorrer durante o processo de decomposição, incluindo a desidratação, ciclicização, rearranjo, a substituição radicalar, a clivagem da cadeia, dimerização, etc.

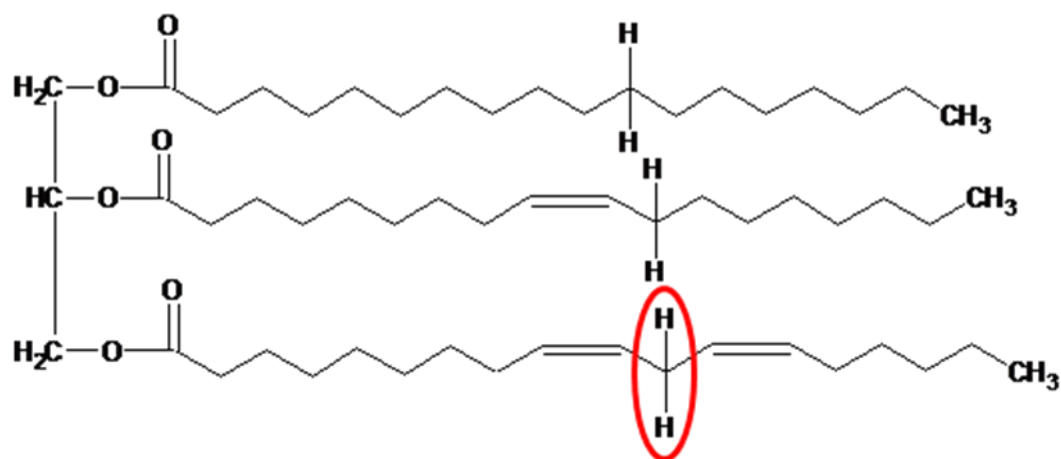


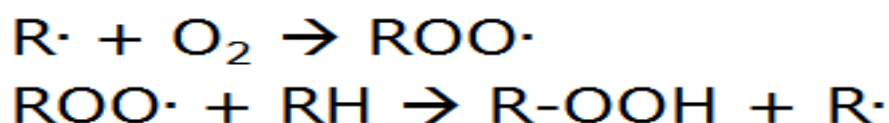
FIGURA 23: Ilustração de sítios bis-álílicos em ésteres de ácidos graxos

As etapas do processo de oxidação são mostradas a seguir.

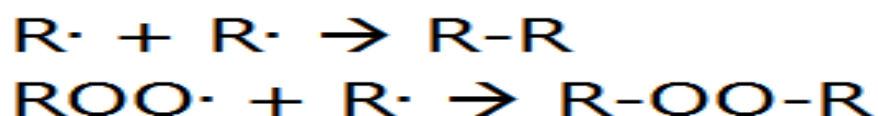
Etapa Inicial



Etapa de propagação



Etapa Final



A etapa de iniciação é a formação do radical livre que pode reagir diretamente com o oxigênio para a formação do peróxido ou hidroperóxido. A mais reativa posição para a formação do radical inicial é a posição bis-alílica. A posição alílica (um metileno adjacente a uma dupla ligação) é muito menos reativo, por esse motivo ocorre uma menor oxidação do ácido oléico. O radical formado no sítio bis-alílico imediatamente isomeriza-se para formar uma estrutura conjugada mais estável, cuja reage diretamente com o oxigênio para forma um peróxido. O peróxido formado pode quebrar-se para formar ácidos e aldeídos ou pode reagir com outra cadeia de ácidos graxos para formar um dímero.⁴⁷

Essa etapa é considerada a etapa de maior importância no processo de oxidação, sendo os antioxidantes, tais como TBHQ e o Galato de propila adicionados com o intuito de inibirem esta etapa.

O estudo da estabilidade oxidativa de óleos é de fundamental importância para seu controle de qualidade, principalmente no que diz respeito a seu armazenamento. Ela é expressa como o período de tempo requerido para alcançar o ponto em que o grau de oxidação aumenta abruptamente, sendo este tempo chamado de Período de Indução e expresso em horas.^{45,46}

O tempo de indução oxidativa é usado para estimar a relação à estabilidade relativa de várias espécies expostas a passagem de um gás oxidante (ar atmosférico seco) isotermicamente e em elevadas temperaturas.

Essa característica é normatizada e regulamentada pela ANP, prevendo que independente da matéria-prima utilizada em seu feitiço, em sua resolução de número 4 de 2010, estabelece a determinação da Estabilidade Oxidativa, tida como a resistência de um óleo à oxidação sob algumas condições definidas, segundo metodologia EN14112, que para o biodiesel B100 deve ser de no mínimo 6 horas a 110°C.

A medida da estabilidade à oxidação é realizada no equipamento Biodiesel Rancimat 873 da Metrohm e operado com o auxílio do software Biodiesel Rancimat 873 Control. (figura 24)

Nesse aparelho a amostra é oxidada por um processo de decomposição térmica provocada pelo aquecimento de um tubo a 110°C e uma vazão de ar atmosférico seco de 10L/h, por um sistema como mostrado na figura 25.



FIGURA 24: Aparelho Biodiesel Rancimat 873

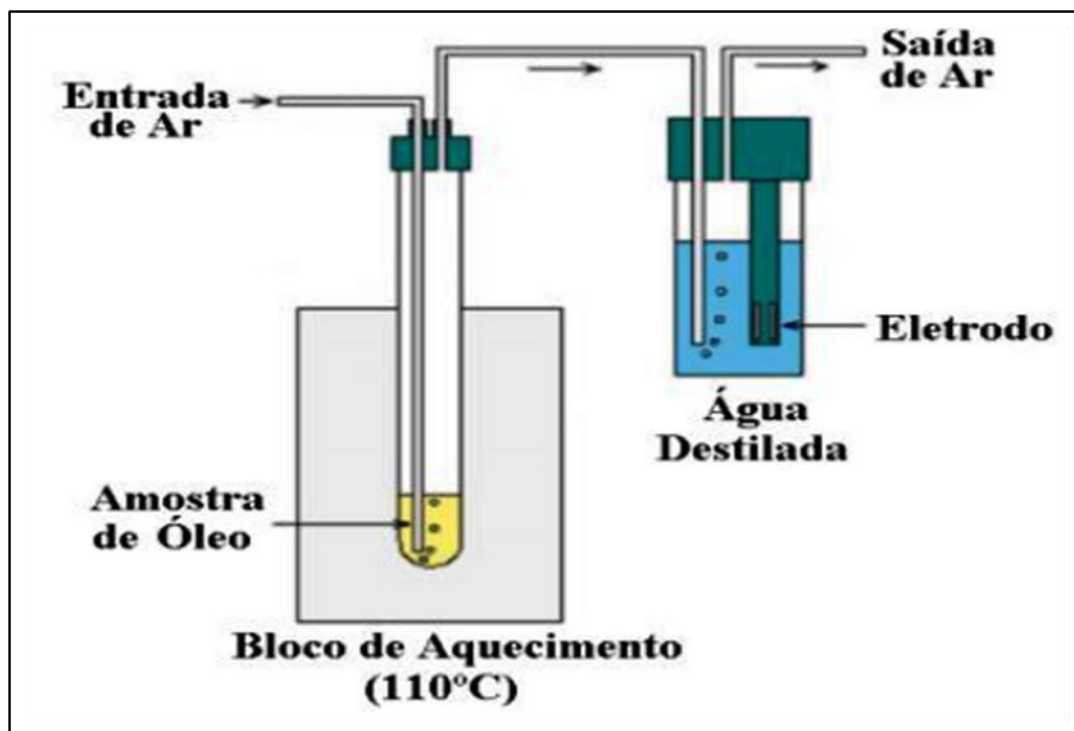


FIGURA 25: Funcionamento do aparelho Biodiesel Rancimat 873 da Metrhom

3.2.11 TERMOGRAVIMETRIA

A Termogravimetria é uma técnica na qual a variação de massa que ocorre na amostra, seja perda ou ganho, é acompanhada em função do tempo (a uma temperatura constante) ou em função da temperatura.

Além disso, a mudança de massa de uma substância é medida em função de um aumento de temperatura sendo esta correlacionada com a estabilidade térmica, volatilidade ou degradação térmica formando produtos gasosos.⁴⁷

A termogravimetria é essencialmente aplicável quando se deseja acompanhar variações de massa envolvidas no experimento, sendo este tipo de medida realizada utilizando-se uma termobalança.

A termobalança consiste na combinação de uma microbalança eletrônica adequada com um forno e um programador linear de temperatura, permitindo a pesagem contínua de uma amostra em função da temperatura, na medida em que a amostra é aquecida ou resfriada^{48,49}

A maioria das balanças baseiam-se no princípio da balança de nulo, e operam continuamente em equilíbrio, pois os eventuais deslocamentos do travessão são detectados por um arranjo de feixe luminoso e o restabelecimento ocorre através da força de um motor de torque magnético.

Geralmente, os fornos são capazes de operar até 1200°C, existindo também fornos que operam até 2400°C. A temperatura do forno de análise e da amostra é determinada através de um par termoeletrico e o sensor deve estar localizado cerca de 1 a 2 mm de distância da amostra.

Há diversos tipos de porta-amostras, sendo que este deve ser escolhido de acordo com a temperatura máxima de aquecimento aplicada.

Os porta-amostras são geralmente de alumínio (temperatura máxima de 600°C), alumina (temperatura máxima de 1200°C), platina, níquel, quartzo, tungstênio, grafite e cobre para temperaturas maiores que 1200°C.

A atmosfera que circunda a amostra pode ser controlada, possibilitando trabalhar com atmosfera estática ou dinâmica à pressão ambiente, sob pressão ou a vácuo. Os gases utilizados podem ser inertes (nitrogênio e argônio), oxidantes (oxigênio) ou corrosivos ^{50,51}

O estudo da termogravimetria permite a verificação de tendências da amostra, estando associado a outras análises, como por exemplo, a estabilidade oxidativa, sendo que óleos cujas curvas TG apontam para uma menor estabilidade térmica apresentam na maioria das vezes uma menor estabilidade oxidativa. ⁵²

É proposto que o TGA pode ser usado para análise de óleos e biodiesel, pois trata-se de um método rápido, de baixo custo, e que permite a triagem da reação de formação do biodiesel. ⁴⁷

O método DTA é usado ao longo da história para determinar a transição de temperatura e a variação de entalpia causada por mudanças físicas ou reações químicas. A medida de DTA é usada de modo qualitativo, de forma a indicar a natureza endotérmica ou exotérmica das transformações, sejam elas físicas ou químicas. ⁵³

Análise de TG foi realizada a uma razão de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, com um fluxo de ar inerte (N_2) e ar oxidante (O_2) de 110 mL min^{-1} , com um intervalo de temperatura de 28-600°C.

O porta amostras (panela) utilizado para a amostra foi de alumínio sendo o de referência composta de alumina, com uma massa de 12,03 mg. O fluxo de ar utilizado foi N_2 (fluxo de 30 mL min^{-1}), sendo as massas das amostras próxima de 5 mg.

3.2.12 DETERMINAÇÃO DO ÍNDICE DE REFRAÇÃO A 40°C

O índice de refração é característico para cada tipo de óleo, dentro de certos limites. Este 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 40°C, podendo assim ser acoplado a um banho termostatizado na temperatura requerida. Desse modo, a água circula por meio de 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, limpa-se os prismas com um pedaço de algodão embebido de cetona. Certifica-se de que os prismas estão limpos e completamente secos e então coloca-se no prisma inferior cerca de 3-5 gotas de amostra, espalhando-a uniformemente. Fecha-se o prisma, certificando que o mesmo foi travado e não haja entrada de luz externa ou ar atmosférico. Deixa-se a amostra por 1 minuto aproximadamente para que atinja o equilíbrio térmico e então ajusta-se o aparelho de modo a obter a leitura de acordo com a escala.

3.2.13 TEOR DE ÁGUA

O teor de água para o óleo foi medido para verificar a condição do óleo para realização da reação de obtenção dos ésteres metílicos e etílicos. O teor de água foi medido também para os ésteres obtidos, pois, altos teores de água nesses combustíveis podem deteriorar as amostras acelerando o processo de oxidação e também prejudicar as reações de combustão. Essas análises foram feitas utilizando um aparelho Karl Fischer colouométrico da Metrohm Pensalab, onde os resultados foram gerados pelo próprio aparelho, o qual é baseado na **Equação 5**:

$$\text{TEOR DE ÁGUA (E}_{k,F}) = (5,6 \cdot V_{KF} \cdot 100) / m_a$$

Equação 5: Fórmula utilizada para determinação do teor de água ($E_{k,F}$)

E_{KF} = Equivalente em água do reagente Karl Fischer, em mg/ml

5,6 = massa de água padronizada para cada 1 ml de reagente Karl Fischer (mg)

V_{KF} = volume de reagente de Karl Fischer gasto na titulação (mL)

m_a = massa da amostra (g)

CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 ÓLEO DE ALGODÃO

As análises físico-químicas realizadas para o óleo de algodão são descritas na tabela 4.

TABELA 4: Parâmetros Físico-Químicos analisados para o óleo de algodão refinado

Análise	Unidade	Resultado	Desvio Padrão (n=3)
Massa Específica	Kgm ⁻³	920±2	0, 002
Índice de refração (40°C)	-	1, 462	0, 002
Índice de saponificação	mg KOH g ⁻¹	170	0
Estabilidade à Oxidação	h	19,0	0, 5
Acidez	mg KOH g ⁻¹	0,520	0, 004
Viscosidade Cinemática 40°C	mm ² s ⁻¹	44,2	0
Cor	-	1	0
Teor de água	mg Kg ⁻¹	351	4

O óleo refinado de algodão utilizado para a produção de biodiesel apresentou índice de acidez igual a 0,52 mg de KOH g⁻¹, índice de saponificação de 170 mg KOH g⁻¹, viscosidade cinemática de 44,2 mm² s⁻¹ e estabilidade oxidativa de 19,04 h (tempo de indução). De acordo com a ANVISA, estes valores estão dentro dos limites aceitáveis para óleos refinados e, assim, este óleo foi considerado adequado para a produção de biodiesel. O excesso de ácidos graxos livres (valor limite de 6 mg KOH g⁻¹ de óleo) quando se utiliza a catálise alcalina, ocasionaria em reações de saponificação com hidróxidos (catalisador) competindo com a reação de transesterificação.⁵⁴

O índice de saponificação deste óleo foi inferior ao de outros óleos reportados na literatura, indicando a ausência de triacilgliceróis de ácidos graxos de baixa massa molecular.^{54,55,56} Quanto maior este índice, maior será a quantidade de base necessária para que a reação ocorra; portanto, este valor justifica o uso de apenas

1% m/m de catalisador em relação ao óleo, divergindo da maioria das rotas que utilizam de 2 a 3 % de catalisador alcalino.^{30,2,3,55}

Os valores encontrados para a massa específica e índice de refração encontram-se dentro dos limites estabelecidos pela ANVISA, que somado às demais análises realizadas, potencializa o uso dessa matéria prima no trabalho proposto.

A análise do teor de água dispensou uma anterior secagem do óleo ao processo de produção do biodiesel, devido ao mesmo encontrar-se com baixa umidade (351 mg Kg^{-1}), que caso contrário, poderia favorecer a reação de saponificação, contrária à reação desejada (transesterificação).

A análise de TGA para o óleo de algodão é mostrado na figura 26.

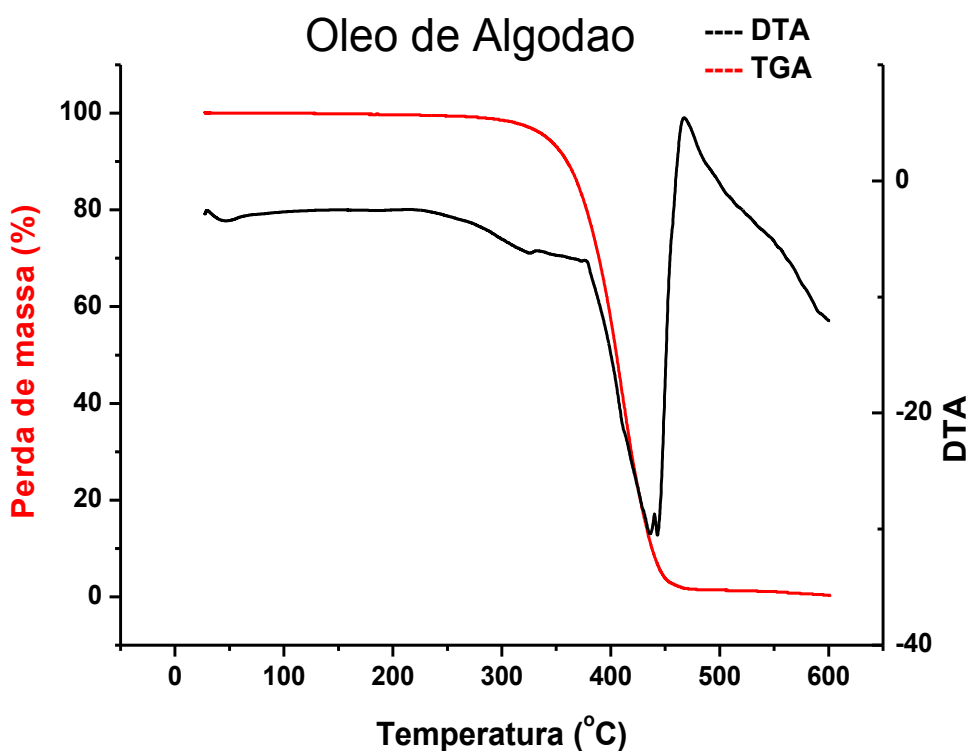


FIGURA 26: Curvas TG/DTA para o óleo de algodão sob atmosfera de N_2

Nota-se pela curva da figura 26, que o início da perda de massa ocorre a uma temperatura de aproximadamente 311°C e encerra-se a uma temperatura de próxima de 470°C . Nesse intervalo, ocorre a decomposição e/ou volatilização dos triglicerídeos, principais componentes do óleo descrito.

4.2 ÉSTERES METÍLICOS E ETÍLICOS

4.2.1 COMPARATIVO DOS TIPOS DE REAÇÕES ATRAVÉS DE CCD

A análise por CCD é um artifício qualitativo utilizado a fim de se perceber se houve ou não conversão de triglicerídeos em ésteres (transesterificação).

As placas cromatográficas dos diferentes produtos são mostradas na figura 27:

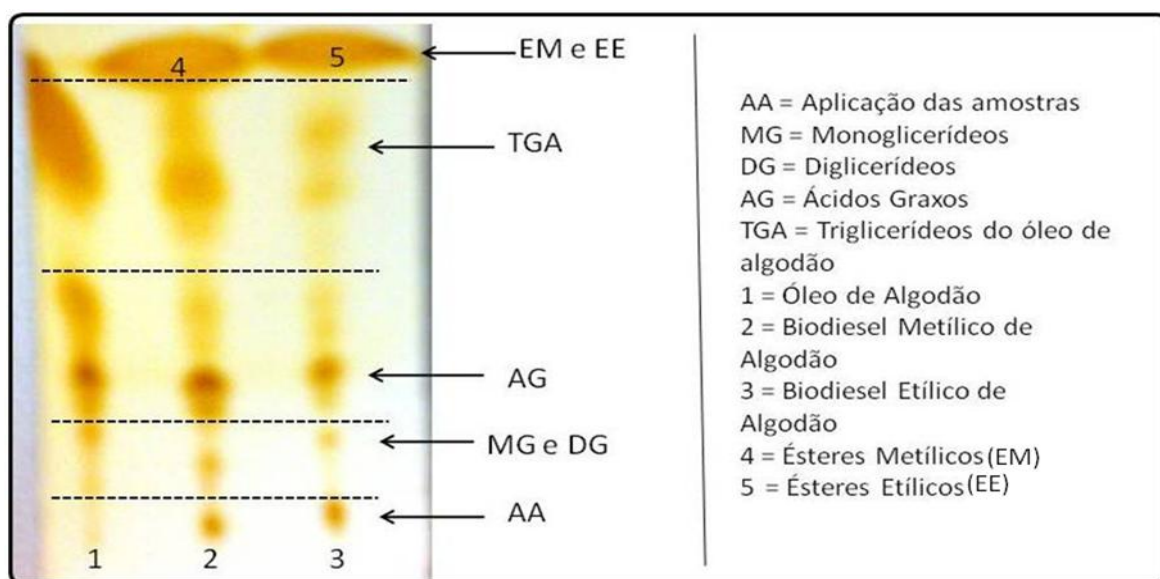


FIGURA 27: Cromatografia das reações de transesterificação alcalina via metanol/etanol.

Pela figura, nota-se a presença de manchas menores representando os mono e diglicerídeos em contrapartida a manchas maiores representando os triglicerídeos quando se analisa a corrida do óleo refinado de algodão. Isso se deve a presença em maior quantidade de triglicerídeos (tri-ésteres), que são compostos de alta massa molecular formados devido à combinação de gliceróis e geralmente três ácidos graxos distintos, como exemplificado na figura 28:

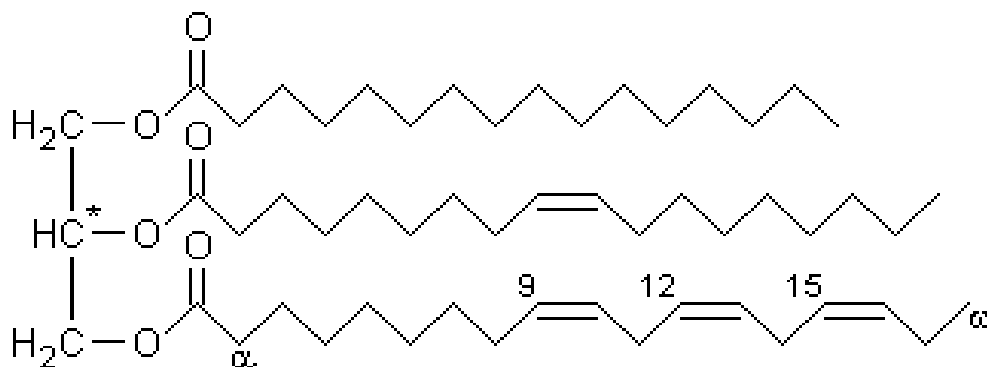


FIGURA 28: Triglicerídeo formado pela união de glicerol e os ácidos palmítico, oléico e α -linolênico. ⁵⁷

Ao analisar as corridas de número 2 e 3, correspondentes respectivamente às amostras de Biodiesel Metílico de Algodão (BMA) e Biodiesel Etílico de Algodão (BEA), nota-se a formação de ésteres e a consequente diminuição da quantidade de TAG's, evidenciando a reação de transesterificação.

4.2.2 CROMATOGRAFIA GASOSA

Para análise quantitativa dos teores de ésteres (metílicos e etílicos), utilizou-se a análise por cromatografia gasosa, comparando-se os picos (nos cromatogramas) dos produtos obtidos. Após a injeção da amostra em CG, análise dos cromatogramas de cada padrão e correção dessas áreas para diferenças na resposta do detector aos diferentes tipos de compostos, a concentração do analito foi determinada pela razão da sua área (submetida à integração eletrônica) com a área total de todos os picos verificados em cada cromatograma (método de normalização de área). Os valores são apresentados na Tabela 5 e os cromatogramas dessas amostras são mostrados nos anexos 1 e 2.

TABELA 5: Composição Média dos Ésteres de Ácidos Graxos do Biodiesel de Algodão

NOME	COMPOSIÇÃO DE ÉSTERES METÍLICOS (%)	COMPOSIÇÃO DE ÉSTERES ETÍLICOS (%)	ÓLEO DE ALGODÃO
Palmítico (16:0)	22,6	23,2	17,0 – 31,0
Esteárico (18:0)	2, 4	2, 4	1,0 – 4,0
Oléico (18:1)	15,4	15,8	13,0 – 44,0
Linoléico (18:2)	57,1	55,6	33,0 – 59,0
Linolênico (18:3)	< 1,0	< 1,0	0,1 – 2,1
Outros	1, 92	2,20	-

Os resultados encontrados tanto para os ésteres metílicos quanto para os etílicos, mostram uma maior proporção na quantidade de linoléico (18:2) em relação aos demais, indicando que a conversão dos ácidos graxos em ésteres acompanha a composição para os ácidos graxos. (tabela 5)

Pode-se notar ainda que os dois biodieseis encontram-se em conformidade com a legislação proposta pela ANP que estabelece um teor mínimo de ésteres de 96,5%, apresentando o Biodiesel Metílico um teor de aproximadamente 99,6% e o Biodiesel Etílico de aproximadamente 99,5%, resultados que indicam que as reações de conversão foram realizadas de forma satisfatória.

4.2.3 ÍNDICE DE ACIDEZ

Os valores medidos de acidez para os biodieseis encontram-se na tabela 6.

TABELA 6: Valores de acidez para os biodieseis metílico e etílico

AMOSTRA	RESULTADO	DP (n=3)	UNIDADE	LIMITE ANP
Biodiesel Metílico	0,17	0,03	mg KOH g ⁻¹	0,50
Biodiesel Etílico	0,16	0,02		

A acidez de um combustível é um fator importante de análise, pois a presença de ácidos graxos livres pode desencadear um processo oxidativo do combustível, e ainda, um combustível com alta acidez tem ação corrosiva nas partes metálicas do motor. Ambos os resultados encontraram-se dentro dos parâmetros estabelecidos pela regulamentação da ANP.

4.2.4 ÍNDICE DE PERÓXIDO

Os valores do índice de peróxido para os biodieseis metílico e etílico são mostrados na tabela 7.

TABELA 7: Valores de peróxido para os biodieseis metílico e etílico

AMOSTRA	RESULTADO	DP (n=3)	UNIDADE	LIMITE ANP
Biodiesel Metílico	11,0	0,3	meq Kg ⁻¹	-
Biodiesel Etílico	12,9	0,4		

O índice de peróxido não é um parâmetro estabelecido pela resolução de número 4 da ANP, porém essa análise é de relevante importância quando se trata da estocagem do biodiesel, uma vez que a reação de oxidação é muitas vezes iniciada na sua presença e também se observa um aumento desse índice com o passar do tempo.

4.2.5 PONTO DE FULGOR

Os resultados dessa análise encontram-se na tabela 8.

TABELA 8: Resultados do ponto de fulgor para os biodieseis e limite ANP

AMOSTRA	RESULTADO	DP (n=3)	UNIDADE	LIMITE ANP
Biodiesel Metílico	170	2	°C	Mínimo 100
Biodiesel Etílico	168	0		

A avaliação desse parâmetro permite a análise de possíveis alterações e/ou contaminações com álcool, uma vez que este participa do seu processo de produção, diminuindo o ponto de fulgor. Além disso, o ponto de fulgor está relacionado à inflamabilidade do combustível, servindo de indicativo para os cuidados a serem tomados no manuseio, transporte, armazenamento e uso desse material, evitando assim riscos de explosões ou incêndios.

4.2.6 VISCOSIDADE CINEMÁTICA

A viscosidade, assim como a densidade, está diretamente relacionada com a com a eficiência de combustão do material e/ou injeção na câmara, sendo responsável também pela lubricidade do motor. Os resultados das análises são mostrados na tabela 9.

TABELA 9: Valores de viscosidade cinemática para os biodieseis metílico de etílico

AMOSTRA	RESULTADO	DP (n=3)	UNIDADE	LIMITE ANP
Biodiesel Metílico	4,5	Ø	mm ² s ⁻¹	3,0-6,0
Biodiesel Etílico	4,5	0,03		

Os valores encontrados para viscosidade, tanto para o Biodiesel Metílico quanto para o Etílico, descritos na tabela 9 encontram-se em conformidade com o proposto pela legislação e, além disso, quando comparado ao óleo refinado, apre-

sentam valores bem inferiores, indicando que a conversão dos triglicerídeos em ésteres, diminui consideravelmente a viscosidade conferindo assim ao biodiesel, propriedade combustível semelhante ao diesel convencional. (Anexo 3)

4.2.7 MASSA ESPECÍFICA A 20°C

Os valores encontrados para a análise de massa específica na temperatura estabelecida pela norma são mostrados na tabela 10.

TABELA 10: Massa específica para os biodieseis metílico e etílico de algodão a 20°C.

AMOSTRA	RESULTADO	DP (n=3)	UNIDADE	LIMITE ANP
Biodiesel Metílico	883	2	Kg m ⁻³	850-900
Biodiesel Etílico	877	2		

A massa específica é uma propriedade que não sofre grandes variações devido ao fato do óleo apresentar uma densidade semelhante à de seus ésteres, porém deve-se ter o controle desse parâmetro, pois, um combustível com valores altos de densidade pode ocasionar obstrução de bicos injetores, prejudicando o funcionamento do motor, ou ainda, um combustível com baixa densidade pode gerar um excesso de injeção na câmara de combustível, possibilitando uma queima incompleta ou consumo excessivo.

TABELA 11: Valores de massa específica para o biodiesel metílico de algodão medida de 10 a 50°C

Temperatura (°C)	10	15	20	25	30	35	40	45	50
Massa específica (kg m ⁻³)	890	886,4	882,7	879	875,4	871,7	868,1	864,5	860,9

Através das medidas da massa específica de 10 a 50°C (tabela 11) pode-se obter um gráfico após regressão linear, descrito para o biodiesel metílico na figura 29.

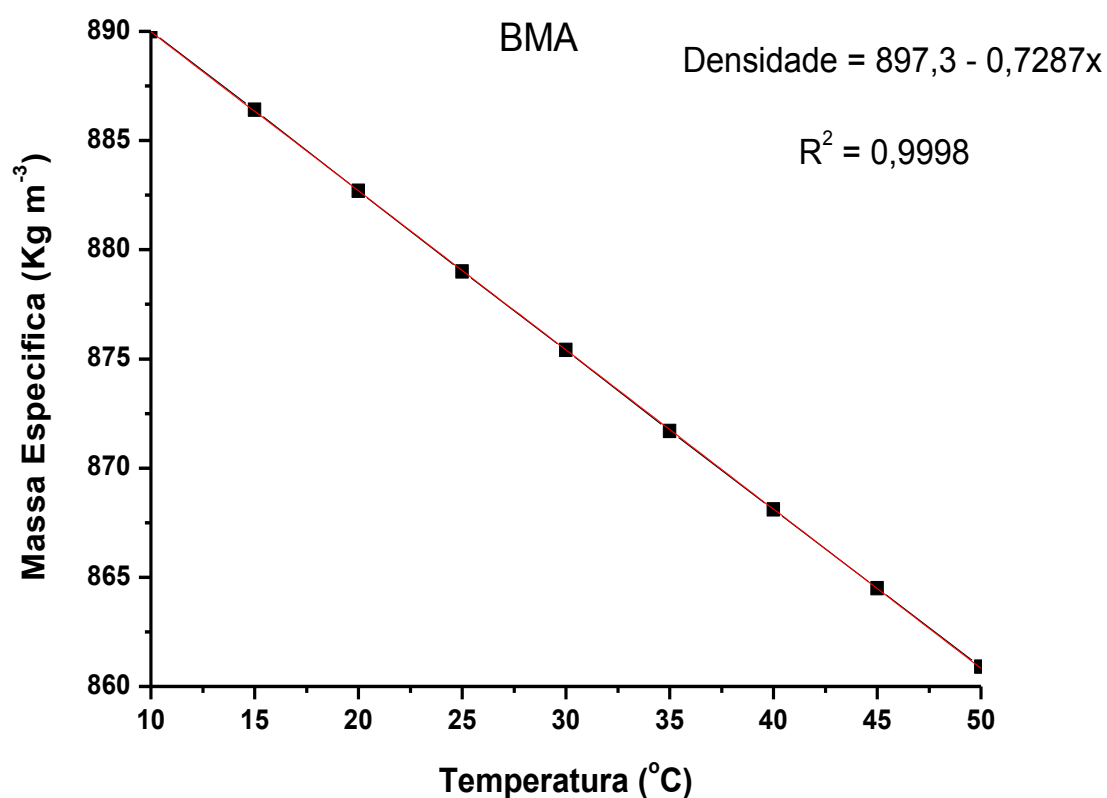


FIGURA 29: Regressão Linear da massa específica versus temperatura do biodiesel metílico de algodão

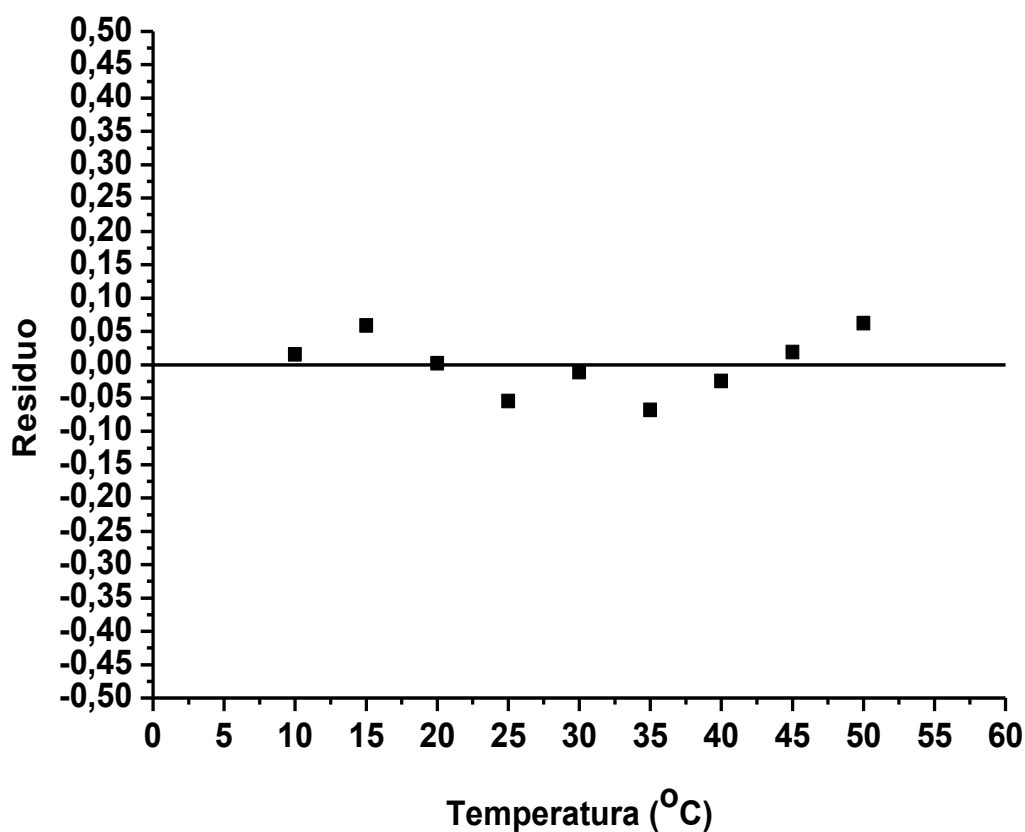


FIGURA 30: Gráfico do cálculo de resíduo da massa específica versus temperatura

Do mesmo modo, obteve-se uma equação matemática que permite a correção da massa específica em distintas temperaturas de carregamento/descarregamento da amostra, apresentado para o biodiesel etílico na figura 31.

TABELA 12: Valores de massa específica para o biodiesel etílico de algodão medida de 10 a 50°C

Temperatura (°C)	10	15	20	25	30	35	40	45	50
Massa específica (kg m ⁻³)	884,2	880,6	876,9	873,2	869,9	865,9	862,3	858,7	855,1

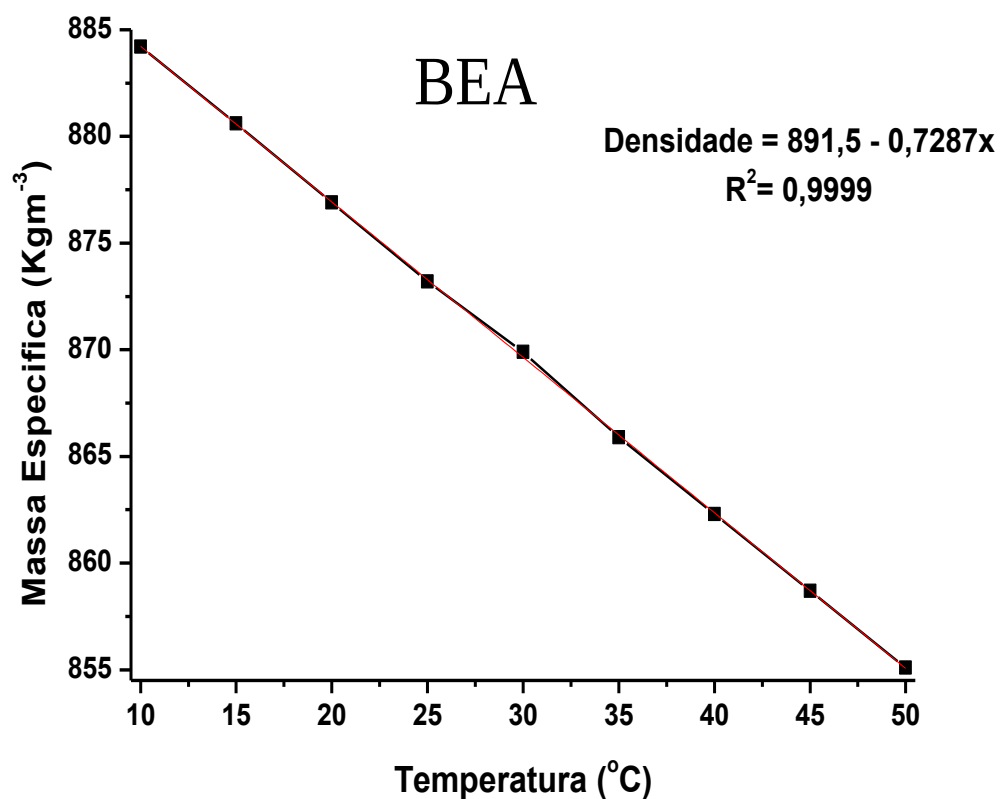


FIGURA 31: Regressão Linear da massa específica versus temperatura do biodiesel etílico de algodão

Essa correção da massa específica é importante, pois, a depender da temperatura de carregamento/descarregamento do caminhão é possível fazer a correção da densidade, sem que haja dessa forma prejuízo algum tanto para o vendedor quanto para o comprador desse combustível.

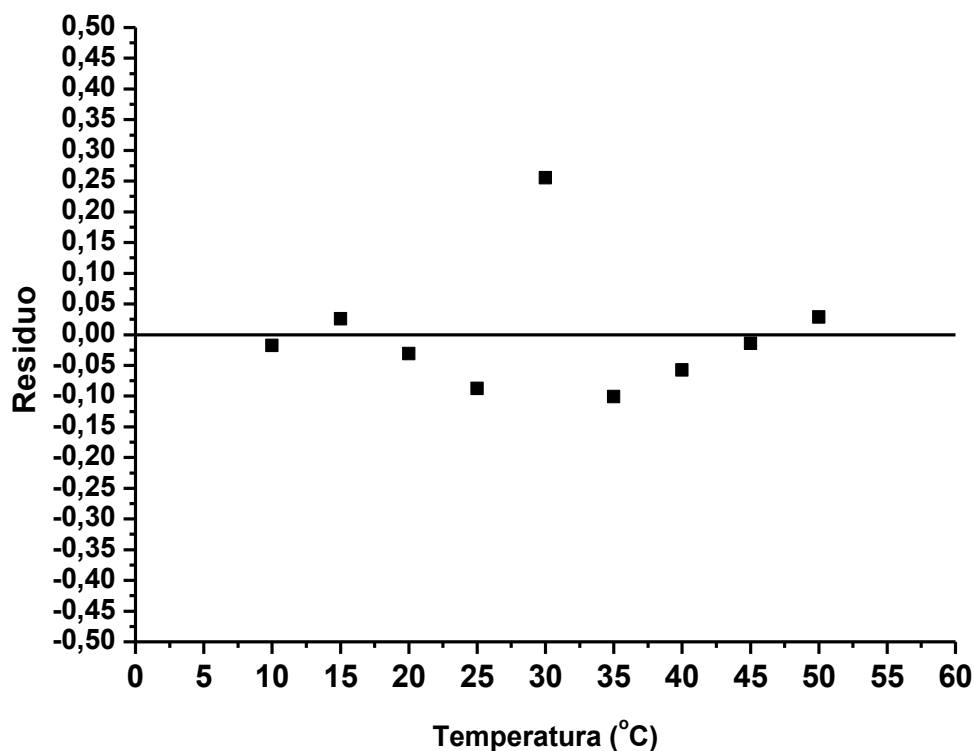


FIGURA 32: Gráfico do cálculo de resíduo da massa específica versus temperatura

Os gráficos de resíduo dos algoritmos formados, comprovam que os mesmos atendem aos resultados esperados com até 95% de confiança.

4.2.8 COR ASTM

A determinação da cor do biodiesel é um parâmetro importante a ser analisado principalmente quando se trata da comercialização do material produzido. Os resultados da análise desse parâmetro para os ésteres produzidos são mostrados na tabela 13.

TABELA 13: Determinação de Cor ASTM para os ésteres formados

AMOSTRA	RESULTADO	DESVIO	UNIDADE	LIMITE ANP
Biodiesel Metílico	0,5	0	-	-
Biodiesel Etilico	0,5	0		

Produtos escuros, em sua maioria, indicam produtos de baixa qualidade, que podem ter sofrido o processo de oxidação. Isso não deve ser generalizado, pois alguns biodieseis apresentam colorações diferenciadas, como no caso do dendê, pois as matérias primas as quais o biodiesel é produzido possuem antioxidantes naturais, que conferem essa coloração ao produto final. Dessa forma, essa análise é apenas qualitativa e deverá ser feita em conjunto com outras, como por exemplo, a estabilidade à oxidação, no intuito de observar a qualidade do produto e possíveis adulterações e/ou contaminantes.

4.2.9 ESTABILIDADE À OXIDAÇÃO

Foram realizadas análises para os biodieseis, sendo essas descritas na tabela 14.

TABELA 14: Estabilidade à oxidação e limite ANP para os biodieseis metílico e etílico

AMOSTRA	RESULTADO	DESVIO	UNIDADE	LIMITE ANP
Biodiesel Metílico	4,9	0,8	h	Mínimo 6
Biodiesel Etílico	4,8	0,6		

A maior quantidade de ésteres derivados do ácido linoléico como mostrado na tabela 5, remete a uma maior presença de sítios bis-álílicos (hidrogênios vizinhos a carbonos insaturados (figura 25), estando esses relacionadas ao processo de oxidação, no sentido em que, quanto maior a quantidade destes sítios, menor a estabilidade à oxidação.

Esses valores da estabilidade oxidativa podem ser facilmente melhorados com o acréscimo quantidades na ordem de partes por milhão (ppm) de antioxidantes, tais como, Butil-hidroxi-anisol (BHA), Butil-hidroxi-tolueno (BHT), Propil-Galato (PG) e o mais comercializado atualmente, Tert-Butil-hidroquinona (TBHQ), que como se trata de um composto fenólico (figura 32), considerado um antioxidante primário, promove a remoção ou inativação dos radicais livres formados durante a ini-

ciação ou propagação da reação, através da doação de átomos de hidrogênio a estas moléculas, interrompendo a reação em cadeia ⁵⁸ (figura 34)

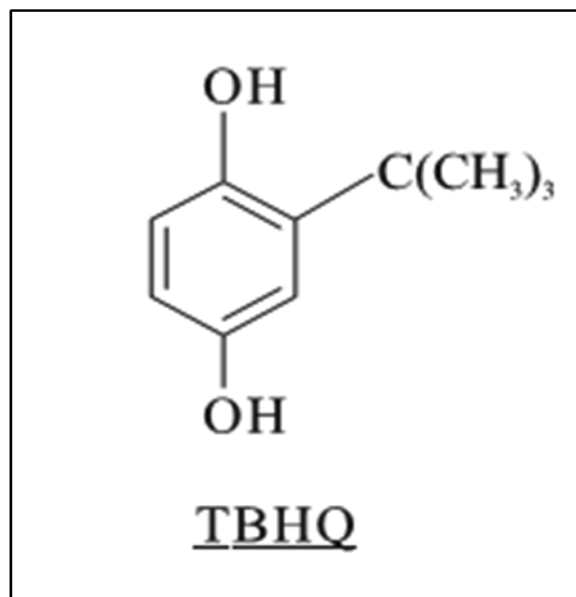
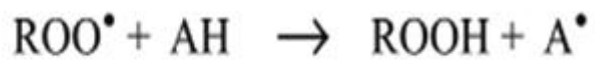


FIGURA 33: Estrutura química do tert-butil-hidroquinona⁵⁸ (TBHQ)



onde: $\text{ROO}^\bullet$ e $\text{R}^\bullet$ - radicais livres; AH - antioxidante com um átomo de hidrogênio ativo e $\text{A}^\bullet$ - radical inerte

FIGURA 34: Mecanismo de ação para antioxidantes primários ⁵⁸

Foi realizado um estudo em relação à melhoria desse parâmetro após a adição do antioxidante TBHQ, descrito para o biodiesel metílico na figura 35.

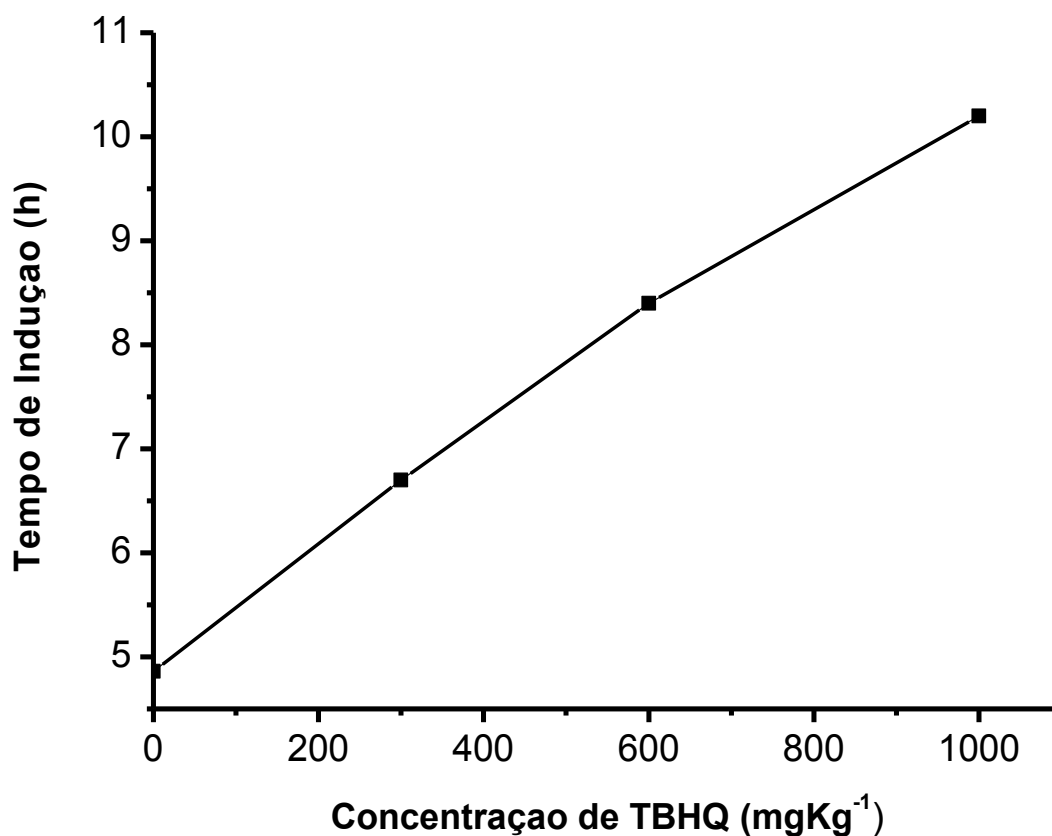


FIGURA 35: Efeito da concentração de TBHQ sobre o tempo de indução para o Biodiesel Metílico de Algodão.

Na literatura há vários trabalhos que utilizam uma concentração de TBHQ de 1000 ppm⁵⁹, porém pode-se notar que para o biodiesel descrito uma concentração próxima de 200 ppm já é suficiente para colocá-lo dentro da especificação proposta pela ANP.

4.2.10 ANÁLISES TGA/DTA

Nas figuras 36 e 37 são mostrados os TGA's das amostras de biodiesel.

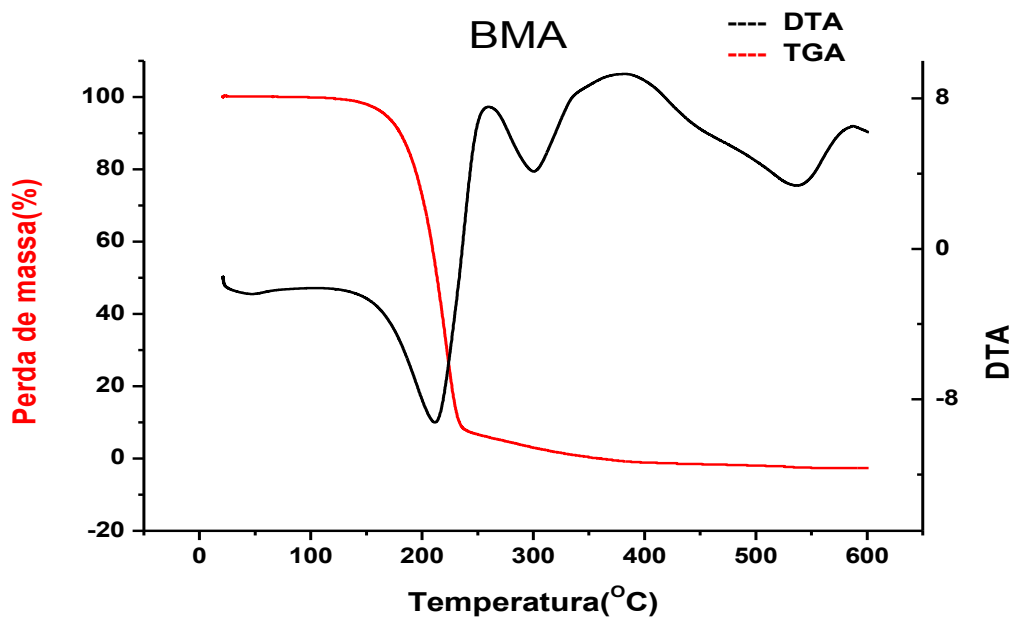


FIGURA 36: Perda de massa e curva DTA em função da Temperatura para o Biodiesel Metílico de Algodão

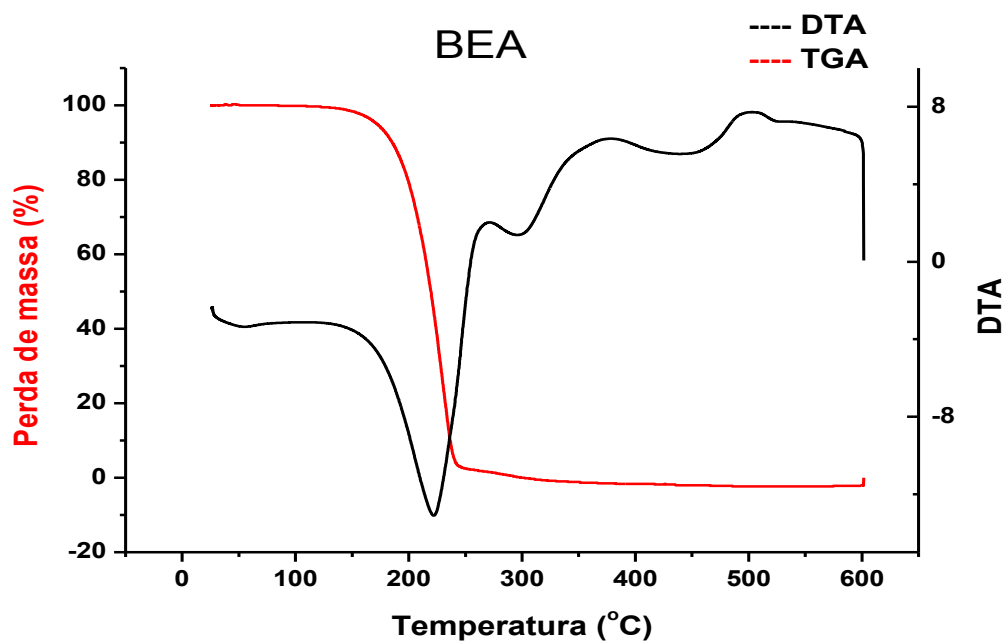


FIGURA 37: Perda de massa e curva DTA em função da Temperatura para o Biodiesel Etílico de Algodão

Na figura 37, o comportamento da amostra do biodiesel etílico de algodão variada à temperatura, indica uma única região de perda de massa, semelhante ao que ocorre para o biodiesel metílico, temperatura inferior a que aparece no óleo, indicando que houve a conversão dos triglicerídeos em ésteres, sendo estes mais voláteis do que os triglicerídeos.

Nota-se ainda que nas duas amostras, ocorreu apenas uma inflexão de perda de massa, ambos acima de 150°C, indicando que a presença de água não é quantitativa, corroborando com o resultado apresentado para o teor de umidade. Sendo assim a perda de massa correspondente remete apenas à degradação da amostra e/ou decomposição de substâncias voláteis.

As curvas TGA's apresentadas são semelhantes devido às composições de ésteres de ambos biodieseis serem muito próximas.

4.2.11 TEOR DE UMIDADE

As análises de umidade foram feitas imediatamente após a produção dos biodieseis como mostrado na tabela 15.

TABELA 15: Valores do teor de água, método utilizado e limite ANP para os biodieseis metílico e etílico

AMOSTRA	RESULTADO	DESVIO	UNIDADE	LIMITE ANP
Biodiesel Metílico	248	0,6	mg Kg ⁻¹	500
Biodiesel Etílico	372	2		

Os resultados encontrados para os dois biodieseis encontram-se em conformidade com a norma estabelecida, que para o biodiesel é de 500 mg Kg⁻¹. Dessa forma, nota-se que a reação de transesterificação é prevalecida frente à reação de saponificação haja visto esta última ser uma reação contrária a de interesse. Além disso, esse combustível com um baixo teor de umidade remete a uma queima mais eficiente, diminuindo ainda possíveis corrosões em partes integrantes dos motores.

CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos, concluímos que o óleo de algodão refinado possui características potencialmente importantes para ser utilizado como matéria prima na obtenção de biodiesel (ésteres metílicos e etílicos) por transesterificação alcalina, como, baixa acidez, baixo teor de água, dentre outros. Ambas as rotas apresentaram bons rendimentos, com 88% de rendimento para rota metílica e 92% de rendimento para rota etílica, medidos em relação às massas iniciais utilizadas. Pelas análises de cromatografia de camada delgada e cromatografia gasosa observou-se que a reação utilizada para conversão de trigliceróis em ésteres foi realizada de forma satisfatória, e ainda, em nenhuma das reações observou-se a formação de sabões. Apesar do alto índice de peróxido e conseqüente baixo valor da estabilidade à oxidação, isso pode ser facilmente corrigido com a adição em pequenas concentrações de TBHQ. As curvas TGA, juntamente com o teor de umidade indicaram uma quantidade não significativa de água no produto final, indicando ainda para os biodieseis quando comparados ao óleo que a degradação da amostra ocorre a uma temperatura inferior à que ocorre para este último.

Comparando as duas rotas de produção, pode-se empregar a rota etílica frente à rota metílica para produção de biodiesel de algodão dentro dos limites aceitáveis para comercialização do produto, usufruindo das vantagens que o etanol traz, menor toxicidade, renovável e consolidada produção no país.

No presente estudo, quando comparado ao biodiesel de pinhão-mansão, por exemplo, o biodiesel de algodão não necessita de um prévio tratamento do óleo vegetal utilizado, devido à alta acidez, ou ainda, dispensa uma etapa alternativa para correção desse problema que é a adição de uma catálise ácida anterior a transesterificação alcalina.

Com a exceção da estabilidade à oxidação, todas as análises realizadas para os biodieseis encontraram-se dentro das legislações estabelecidas, o que potencializa o uso desse material de forma comercial, devido à semente de algodão, a qual é extraída o óleo, representar um subproduto do processo de cultura do algodão, sendo a fibra a parte integrante mais importante e com maior valor agregado.

CAPÍTULO 6 - SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

- ✓ Avaliar a possibilidade de produção de ésteres metílicos e etílicos de algodão utilizando catalisadores heterogêneos, como por exemplo, CuCl_2 e V_2O_5 .
- ✓ Determinar outros fatores também estabelecidos pela legislação, como, número de cetano, resíduo de carbono, corrosividade ao cobre e enxofre.
- ✓ Analisar a viabilidade de produção desse material em escala industrial
- ✓ Realizar estudos variando as proporções de biodiesel de algodão adicionadas ao diesel mineral. (*blends*)

CAPÍTULO 7 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Lobo, I. P.; Ferreira, S. L. C.; Cruz, R. S.; *Quím. Nova* **2009**, 32, 1596.
2. Nabi, M. N.; Rahman, M. M.; Akhter, M. S.; *Appl. Thermal Engineering* **2009**, 29, 2265.
3. Keskin, A.; Guru, M.; Altiparmak, D.; Aydin, K.; *Renewable Energy* **2008**, 33, 553.
4. Royon, D.; Daz, M.; Ellenrieder, G.; Locatelli, S.; *Bioresour. Technol.* **2007**, 98, 648.
5. Fukuda, H.; Kondo, A.; Noda, H.; *Journal of Bioscience and Bioengineering*, **2001**, 92, 405.
6. Dabdoub, M. J.; Bronzel, J. L.; Rampin, M. A.; *Quím. Nova* **2009**, 32, 776.
7. Ma, F.; Hanna, M. A.; *Bioresource Technology*, **1999**, 70, 1.
8. Ferrari, R.A.; Oliveira, V.S.; Scabio, A.; *Química Nova*, **2005**, 1, 19.
9. Al-Widyanai, M.; Tashoutsh, G.; Abu-Qudais, M.; *Fuel Processing Technology*, **2002**, 76, 91-103.
10. Costa Neto, R.P.; Rossi, F.S.L.; Zagonel, F.G.; Ramos, L.P.; *Química Nova*, **1999**, 23,4.
11. Kapilakarn, K.; Peugtong, A.; *Energy Journal*, **2007**, 8, 1.
12. www.biblioteca.biodiesel.sebrae.com.br. SEBRAE – Cartilha sobre Biodiesel; Disponível em Acessado em 25/08/2010
13. Diesel, R.; *Die entstehung des diesel motors*. **1913**, 158. Ed.Julius Springer, Berlin.
14. Knothe, G.; Gerpen, J.V.; Krah, J.; Ramos, L.P.; *Manual de Biodiesel*, **2006**, 8. Ed. Edgard Blücher.
15. Fangrui, M.; Hanna, M. A.; *Bioresource Technology*, **1999**, 70, 1.
16. Goldemberg, J.; Coelho, S.T.; Plínio, M. N.; Lucond, O. Biomass and Bioenergy, **2004**, 26: 301-304.
17. ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis,. Disponível em: <http://www.anp.gov.br>; Acessado em 17/04/2011

18. ABRAPA – Associação Brasileira dos Produtores de Algodão. Relatório de Gestão, Biênio 2008-2010, **2010**, 1, 12.
19. Cardelo, H.M.A.B.; Borghi, A.B.M.P.; Vila, M.M.D.C.; Gonçalves, L.A.G.; *Alim. Nutr.*, **1995**, 6, 77.
20. SEAGRI (BA). Secretária de Agricultura do Estado da Bahia. Disponível em: <http://www.seagri.ba.gov.br>; Acessado em 15/03/2011
21. www.abrapa.com.br Acessado em 15/07/2011
22. *Revista Atualidades Agrícolas*, Publicação da Unidade Agro – BASF – S.A, Dez. **2004**
23. CONAB – Companhia Nacional de Abastecimento. *Acompanhamento da safra brasileira: grãos, 4º Levantamento*, Jan, **2011**.
24. Embrapa Algodão, *Sistemas de produção, 1, 2ª edição*. Disponível em: sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br. Acessado em 20/07/2011.
25. Jorge, F.A.S.; *Estudo da adsorção do gossipol existente em óleo de semente de algodão. Dissertação de Mestrado*, Fortaleza, **2006**.
26. Meher, L. C., D. Vidya Sagar, et al. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* , **2006**, 10, 248.
27. Energy Information Administration. *International Energy Outlook 2011*. Disponível em www.eia.doe.gov. Acessado em 13/02/2011
28. FECOMBUSTÍVEIS – *Relatório Anual da Revenda de Combustíveis*, **2011**.
29. Antczak, S. M.; Kubiak, A.; Antczak, T.; Bielecki, S.; *Renewable Energy*, **2009**, 34, 1185.
30. Dabdoub, M.J.; Bronzel, J.L.; *Química Nova*, **2009**, 32, 3, 776.
31. Solomons, T. W.; **2002**, *Química Orgânica 2*, 7ª Ed., LTC, Rio de Janeiro.
32. Cardoso, D.; *Formação de Biodiesel Via Catálise Básica*. São Carlos, **2007**
33. Hossein, N.; Bandlamudi, S.R.P.; Guthrie, E.A.; A novel method for the production of Biodiesel from the whole stillage-extracted Corn oil. *Journal Am. Oil Chem. Soc.*, **2009**.
34. Sharma, Y.C.; Singh, B.; Upadhyay, S.N.; *Fuel*, **2008**, 87, 2355.

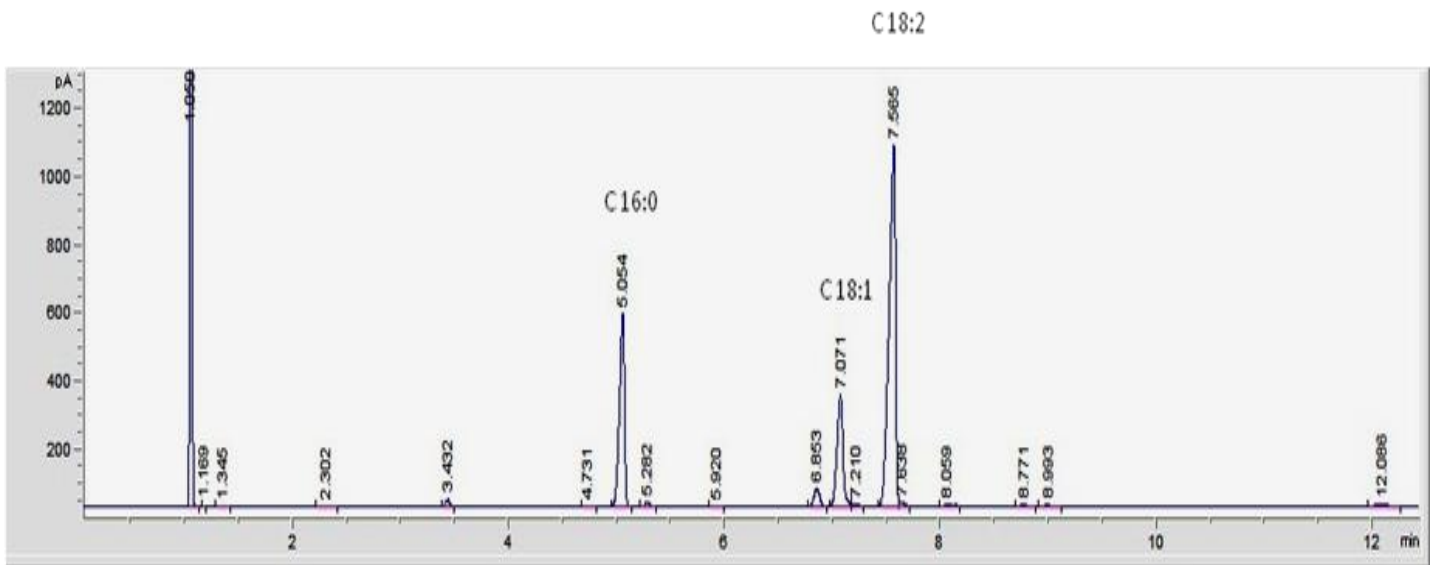
35. Dantas, H.J.; *Dissertação de Mestrado*, **2006**, João Pessoa-PB.
36. Métodos Físico-Químicos para Análise de Alimentos – Cap 16, 4ª Ed, Disponível em www.ial.sp.gov.br. Acessado em 13/07/2011.
37. Rodrigues, H. de Souza.; *Dissertação de Doutorado*, **2007**, USP- Ribeirão Preto-SP.
38. Collins, C.H.; *Introdução a Métodos Cromatográficos*. 5ª Ed. Editora da Unicamp, Campinas – SP, **2000**.
39. Collins, C.H; Braga, G.L.; Bonato, P.S, Fundamentos de Cromatografia. Editora da Unicamp, Campinas-SP, **2006**.
40. Moretto, E.; Fett, R. *Tecnologia de óleos e gorduras vegetais na indústria d alimentos*. São Paulo, Varela, **1998**.
41. Knothe, G.; *Fuel precessing technology*, **2007**, 88, 669.
42. Sarin R, Sharma M, Sinharay S, Malhotra RK, *Fuel*, **2007**, 86, 1365.
43. McCormick, R.L.; Ratcliff, M.; Moens,L.; Lawrence,R. *Fuel Process Technology* **2007**, 88, 651.
44. Waynick JA. Characterization of biodiesel oxidation and oxidation products: CRC Project no. AVFL-2b. National Renewable Energy Laboratory, NREL/TP-540-39096.**2005**
45. Tan, C.P.; Che Man, Y.B.; Selamat, J.; Usoff, M.S.A.; *Food Chemistry*, **2002**, 76, 385.
46. Velasco, J.; Andersen, M.L.; Skibsted, L.H.; *Food Chemistry*, **2004**, 85, 623.
47. Chand, P.; Reddy, V.Ch.; Verkade, J.G.; Wang, T.; Grewell, D., *Energy & Fuel*, **2009**, 23, 989.
48. Wendlandt, W.W.; Thermal Analysis, 3ª Edição, John Wiley & Sons, New York, **1986**.
49. Conceição, M.M.; Estudo da degradação térmica de adoçante com aspartame, João Pessoa, Programa de Pós Graduação em Química, UFPB, **2004**, *Tese de Doutorado*.
50. Bradley, Q.S.; Wendlant, W.W.; *Analytical Chemistry*, **1973**, 43, 223.
51. Wendlandt, W.W.; *Chimia*, **1972**, 26, 1.

52. Rudnik, E., Szczucinska, A., Gwardiak, H., Szule, A. et Winiarska, A. *Thermochimica Acta*, **2001**, 370, 135.
53. Yang, J.; Roy, C.; *Thermochimica Acta*, **1999**, 333, 131.
54. Araújo, F. D. S.; Moura, C. V. R.; Chaves, M. H.; *Quím. Nova*, **2010**, 33, 1671.
55. Lima, J. R. O.; Silva, R. B.; Silva, C. C. M.; Santos, L. S. S.; Santos, J. R.; Moura, E. M.; Moura, C. V. R.; *Quím. Nova*, **2007**, 30, 600.
56. Foidl, N.; Foidl, G.; Sanchez, M.; Mittelbach, M.; Hackel, S.; *Bioresource Technology*, **1996**, 58, 77.
57. www.pt.wikipedia.org . Acessado em 13/04/2011
58. Ramalho, V.R; Jorge, N; *Química Nova*, **2006**, 29, 755.

ANEXOS

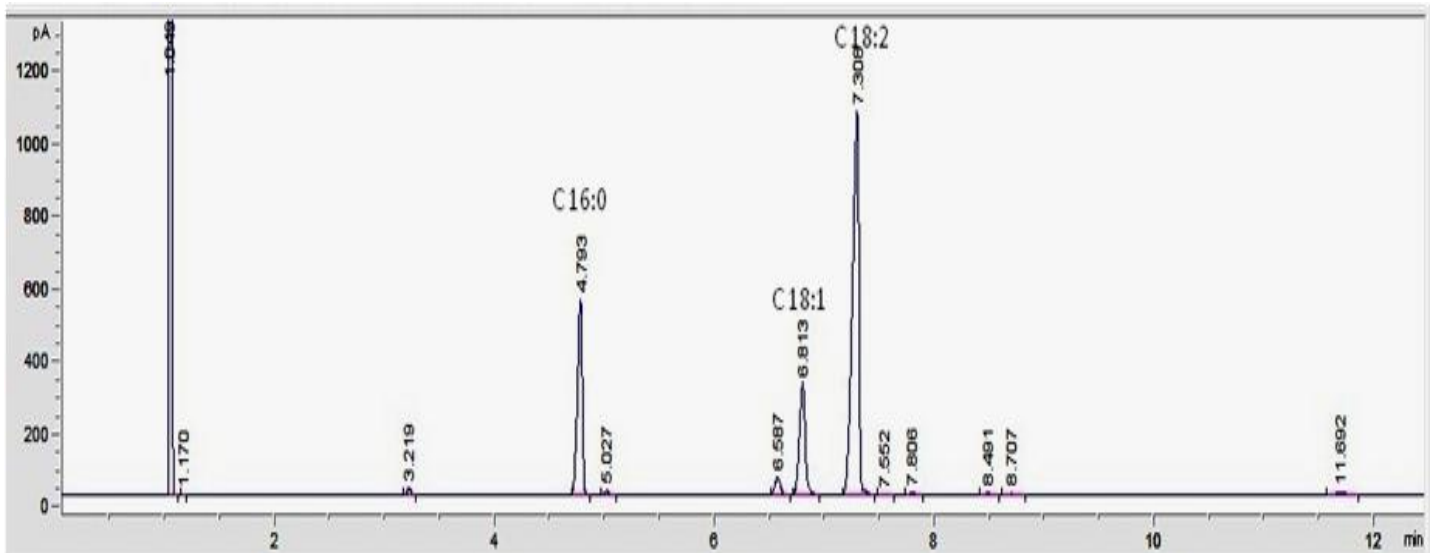
1. CROMATOGRAMA DOS ÉSTERES METÍLICOS DE ALGODÃO

Determinação da composição em teor de ésteres metílicos



2. CROMATOGRAMA DOS ÉSTERES ETÍLICOS DE ALGODÃO

Determinação da composição em teor de ésteres etílicos



3. LEGISLAÇÃO PARA DIESEL MINERAL ESTABELECIDO PELA ANP.

CARACTERÍSTICAS	UNIDAD ES	LIMITES		MÉTODOS	
		TIPOS (1)		ABNT	ASTM
		Interior (B)	Metropolitan o (D)		
APARÊNCIA					
Aspecto		Límpido isento de impurezas		Visual (2)	
Cor ASTM, máx.		3,0 (3)(6)	3,0	NBR 14483	D 1500
COMPOSIÇÃO					
Enxofre total, máx.	% massa	0,35	0,20	- - NBR14533	D 1552, D 2622, D 4294
VOLATILIDADE					
Destilação	°C			NBR 9619	D 86
50% vol., recuperado, máx.		245,0 - 310,0			
85 % vol., recuperado, máx.		370,0	360,0		
Massa específica a 20°C	kg/m ³	820 a 880	820 a 865	NBR 7148, NBR 14065	D 1298, D 4052
Ponto de fulgor, mín.	°C	38,0(6)		NBR 7974 -	D 56, D 3828
FLUIDEZ					
Viscosidade a 40°C, máx.	(mm ² /s) cSt	2,5 a 5,5		NBR 10441	D 445
Ponto de entupimento de filtro à frio	°C	(4)		NBR 14747	D 6371
COMBUSTÃO					
Número de Cetano, mín. (5)	-	42 (6)		-	D 613
Resíduo de Carbono Ramsbottom no resíduo dos 10% finais da Destilação, máx.	%massa	0,25		NBR14318	D 524
Cinzas, máx.	%massa	0,020		NBR 9842	D 482
CORROSÃO					
Corrosividade ao cobre, 3h a 50°C, máx	-	1		NBR 14359	D 130
CONTAMINANTES					
Água e Sedimentos, máx	%volume	0,05		NBR 14647	D 1796

(1) O Óleo Diesel Metropolitano (D) deverá ser obrigatoriamente comercializado nos municípios relacionados no Anexo I, conforme determinação do Ministério do Meio Ambiente.

(2) A visualização será realizada em proveta de vidro, conforme a utilizada no Método NBR 7148 ou ASTM D 1298.

(3) Limite requerido antes da adição do corante. O corante vermelho, segundo especificação constante da Tabela III deste Regulamento Técnico, deverá ser adicionado no teor de 20 mg/L pelas Refinarias, Centrais de Matérias-Primas Petroquímicas, Importadores e Formuladores (NR) (4) As Refinarias, Centrais de Matérias-Primas Petroquímicas, Importadores e Formuladores de óleo diesel automotivo deverão atender às exigências referentes à adição do corante a partir de 01/01/2003.(NR) (5) Limites conforme Tabela II.

(6) Alternativamente ao ensaio de Número de Cetano fica permitida a determinação do Índice de Cetano calculado pelo método ASTM D 4737, com valor mínimo de 45. Em caso de desacordo de resultados prevalecerá o valor do Número de Cetano.