

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

INSTITUTO DE QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

ALINE CELUPPI WEGNER

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE BIODIESEL COM  
MÉTODO “TDSP MODIFICADO” UTILIZANDO MISTURA  
DE ETANOL/METANOL**

Dissertação apresentada como requisito parcial para a  
obtenção do grau de Mestre em Química

Prof. Dr<sup>a</sup>. Maria do Carmo Ruaro Peralba

Orientadora

PORTO ALEGRE, 19 DE JULHO DE 2014.

A presente dissertação foi realizada inteiramente pela autora, exceto as colaborações as quais serão devidamente citadas nos agradecimentos, no período entre março de 2012 e junho de 2014, no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, sob a orientação da Professora Doutora Maria do Carmo Ruaro Peralba. A dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Química pela seguinte banca examinadora:

**Comissão examinadora:**

Prof. Dr. Marçal José Rodrigues Pires

Prof. Dr. Dimitrios Samios

Profa. Dra. Márcia Martinelli

Prof. Dr. Maria do Carmo Ruaro Peralba

Orientadora

Aline Celuppi Wegner

## AGRADECIMENTOS

À Deus, em primeiro lugar, pelo dom da vida, pelo dom da fé, minha força e fortaleza.

À minha mãe, minha maior apoiadora, que me incentivou e amou em todos os momentos, e aos meus demais familiares, pela compreensão.

À professora Maria do Carmo Ruaro Peralba, pela oportunidade, confiança e inestimáveis ensinamentos, e principalmente, pelo carinho.

Ao professor José Schiffino, pelas sugestões e auxílio em momentos de dúvida.

À Rafael Guzatto e Diego Deferrari, pelo auxílio e discussões sobre o método TDSP.

À equipe do LABCOM, pelas análises de especificações técnicas da ANP.

Aos técnicos do setor de cromatografia, Alessandro Dallegrave e Mauro Dartora, por toda colaboração, discussões e auxílio referentes às técnicas cromatográficas.

Aos funcionários da Bianchini S.A., pelo fornecimento de antioxidante e de padrões para cromatografia.

A todos os colegas do laboratório D110: Janaína, Adriana, Kauana, Júnior, Thaísa, Daniele, Rafael e Juciana, cuja convivência tornou mais leve e alegre a execução deste trabalho.

Aos colegas de trabalho do Instituto de Física, pelo apoio, compreensão e trocas de horários. Em especial, ao meu chefe, professor Paulo Roberto Menezes Lima Júnior, ao ex-colega Eloir de Carli e às professoras Maria Therezinha Xavier Silva e Magale Bruckmann, que me incentivaram a ingressar na pós-graduação e me apoiaram por todo o período.

As minhas irmãs de coração do grupo Ruah – Adriani, Aline, as Andréas 1 e 2, Cristina, Cristine, Edna, Fabíola, Gisele, Liane, Liliane, Mariana, Renata, Roberta e Sara – que incondicionalmente estiveram ao meu lado, e que de longe ou perto estiveram sempre me incentivando.

Às amigas Magdalena Marques e Maria do Carmo Torri Dischinger, que mesmo distantes fisicamente, sempre estiveram presentes.

Aos amigos do movimento de Emaús, pela amizade, carinho e orações. Aos parceiros do secretariado, pela compreensão nos meus momentos “off-line”. Em especial à Fabiana Silva Costa, Michele Iracet, Christiane Valente e Patrícia Valente, cuja amizade inestimável só me trouxe alegrias.

Aos demais amigos e colegas, por todos os momentos que pudemos estar juntos.

À Universidade Federal do Rio Grande do Sul e seus funcionários.

Ao CNPq, pelo projeto.

# **PRODUÇÃO CIENTÍFICA GERADA A PARTIR DOS RESULTADOS DESCRITOS NA DISSERTAÇÃO**

## **Trabalhos apresentados em congressos**

A. C. Wegner, K. S. Mello, R. Guzatto, D. Samios, M. C. R. Peralba. Obtenção de Biodiesel pelo método 'Transesterification Double Step Process' (TDSP) com mistura de metanol/etanol. In: 53 CBQ - Congresso Brasileiro de Química, 2013, Rio de Janeiro. CD de Resumos. Rio de Janeiro: ABQ - Associação Brasileira de Química, 2013. v. 1.

## SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS .....	III
PRODUÇÃO CIENTÍFICA GERADA A PARTIR DOS RESULTADOS DESCRITOS NA DISSERTAÇÃO.....	IV
SUMÁRIO.....	V
LISTA DE FIGURAS .....	VII
LISTA DE TABELAS .....	VIII
ABREVIATURAS.....	IX
RESUMO .....	XI
ABSTRACT .....	XII
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1. BIODIESEL NO BRASIL.....	4
2.2. MÉTODOS DE OBTENÇÃO DE BIODIESEL.....	6
2.3. TRANSESTERIFICAÇÃO EM DUAS ETAPAS.....	8
2.4. CATALISADORES .....	9
2.4.1. CATÁLISE ALCALINA HOMOGÊNEA.....	11
2.4.2. CATÁLISE ÁCIDA HOMOGÊNEA .....	13
2.5. MÉTODO “TRANSESTERIFICACION DOUBLE STEP PROCESS” (TDSP) MODIFICADO .....	15
2.6. ETANOL VS. METANOL .....	15
2.7. FONTES DE TRIACILGLICERÍDEOS.....	18
2.8. QUALIDADE DO BIODIESEL .....	19
3. PARTE EXPERIMENTAL.....	20
3.1. REAGENTES DE SÍNTESE .....	20
3.2. PLANEJAMENTO DAS FRAÇÕES MOLARES.....	20
3.3. ESTUDO DAS TEMPERATURAS .....	23
3.4. ESCOLHA DOS TEMPOS DE REAÇÃO .....	23
3.5. PROCESSO DE TRANSESTERIFICAÇÃO .....	23
3.5.1. REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO .....	23
3.5.2. PURIFICAÇÃO .....	24
3.5.3. SECAGEM .....	24
3.6. DETERMINAÇÃO DO GRAU DE CONVERSÃO POR <sup>1</sup> H RMN .....	25

3.7.	DETERMINAÇÃO DO TEOR DE ÉSTERES POR GC-FID.....	26
3.8.	IDENTIFICAÇÃO DOS ÉSTERES POR GC-MS.....	28
3.9.	TEOR DE GLICERÍDEOS POR GC-FID .....	28
3.10.	RENDIMENTO EM MASSA .....	33
3.11.	OUTRAS ANÁLISES DOS DE PARÂMETROS DE QUALIDADE DO BIODIESEL .....	35
4.	RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	37
4.1.	GRAU DE CONVERSÃO PARA ÉSTERES POR <sup>1</sup> HRMN.....	37
4.2.	TEOR DE ÉSTERES DETERMINADO POR GC-FID.....	43
4.3.	IDENTIFICAÇÃO DOS ÉSTERES POR GC-MS .....	46
4.4.	DETERMINAÇÃO DO TEOR DE GLICERÍDEOS POR GC-FID .....	50
4.5.	RENDIMENTO EM MASSA .....	55
4.6.	ANÁLISES DOS OUTROS PARÂMETROS DE QUALIDADE DO BIODIESEL .....	55
5.	CONCLUSÕES .....	58
6.	BIBLIOGRAFIA .....	59
7.	ANEXOS .....	65
7.1.	ANEXO 1: NOMENCLATURA PARA A PORÇÃO ANIÔNICA DOS ÉSTERES. TODOS OS ÉSTERES APRESENTADOS SE APRESENTAM NOS CROMATOGRAMAS EM ÉSTERES ETÍLICOS (EE) E ÉSTERES METÍLICOS (EM).....	65

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Etapas da reação de transesterificação.....	8
Figura 2: Mecanismo de catálise alcalina da transesterificação de triacilgliceróis. ....	12
Figura 3: Mecanismo de catálise ácida da transesterificação de triacilgliceróis. ....	14
Figura 4: Gráfico do cálculo de número de mols de etanol em função do percentual da mistura etanol/metanol segundo a equação $y=0,05x + 5$ . ....	22
Figura 5: Espectro de $^1\text{HRMN}$ do óleo de soja utilizado como matéria-prima na reação de transesterificação. ....	39
Figura 6: Espectro de $^1\text{HRMN}$ obtido do BD5050 a 80 °C.....	39
Figura 7: Espectro de $^1\text{HRMN}$ obtido de BD5050 a 70 °C.....	40
Figura 8: Espectro de $^1\text{HRMN}$ obtido de BD5050 a 60 °C.....	40
Figura 9: Espectro de $^1\text{HRMN}$ obtido de BD7525 a 60 °C.....	41
Figura 10: de $^1\text{HRMN}$ obtido de BD9010 a 60 °C.....	41
Figura 11: Curva de calibração para determinação de % de ésteres metílicos na amostra utilizando estearato de metila como padrão. ....	43
Figura 12: Cromatograma dos ésteres de BD5050.....	44
Figura 13: Sobreposição comparativa dos cromatogramas dos ésteres de BD5050 (preto) e padrão NLEA FAME Mix 35078 (rosa) para determinação do intervalo de integração. ....	44
Figura 14: Cromatograma dos ésteres de BD7525.....	45
Figura 15: Cromatograma dos ésteres da amostra de BD9010. ....	45
Figura 16: Fragmentograma do padrão Mix FAME.....	47
Figura 17: Fragmentograma do BD etílico (EEAG) puro.....	47
Figura 18: Fragmentograma do BD metílico (EMAG) puro.....	48
Figura 19: Fragmentograma de BD5050.....	48
Figura 20: Fragmentograma de BD 7525.....	49
Figura 21: Fragmentograma de BD9010 obtido por CG-MS.....	49
Figura 22: Sobreposição dos fragmentogramas de EMAG (vermelho) da Figura 17 e EEAG (verde) da Figura 18.....	50
Figura 23: Gráfico de fator de quantidade vs. fator de resposta para obtenção da curva de calibração de Glicerol.....	51
Figura 24: Gráfico fator de quantidades vs. fator de resposta para obtenção da curva de calibração de MAG.....	51
Figura 25: Gráfico do fator de quantidades vs. fator de resposta para obtenção da curva de calibração de DAG.....	52
Figura 26: Gráfico do fator de quantidades vs. fator de resposta para obtenção da curva de calibração de TAG.....	52
Figura 27: Cromatograma obtido por GC-FID da amostra de BD5050 para determinação do teor de gliceróis. ....	52
Figura 28: Cromatograma obtido por GC-FID da amostra de BD7525 para determinação do teor de gliceróis. ....	53
Figura 29: Cromatograma obtido por GC-FID da amostra de BD9010 para determinação do teor de gliceróis. ....	53
Figura 30: Sobreposição dos cromatogramas obtidos por GC-FID de padrão nível 3 (preto) e BD5050 (rosa) a fim de determinar os intervalos de integração.....	54

## LISTA DE TABELAS

Tabela I: Proporções de etanol e metanol para síntese de biodiesel.....	22
Tabela II: Massas de padrão e solvente utilizadas na confecção da curva-padrão de ésteres. ....	28
Tabela III: Volumes das soluções-padrão para confecção das curvas de calibração. ....	30
Tabela IV: Massas molares do óleo de soja, EMAG e EEAG. ....	34
Tabela V: Unidades, limites e métodos dos parâmetros a serem analisados no BD, determinados pela ANP.....	35
Tabela VI: Graus de conversão de etil e ésteres metílicos obtidos a partir de óleo de soja na diferentes temperaturas na segunda etapa de reação e diferentes proporções de etanol/metanol (médias de triplicata). ....	42
Tabela VII: Somatório das áreas dos picos correspondentes aos ésteres e seus teores (%) na amostra.....	46
Tabela VIII: Teor de gliceróis das amostras de biodiesel formadas em diferentes proporções obtidos por GC-FID. ....	54
Tabela IX: em massa dos biodieseis obtidos a partir de óleo de soja.....	55
Tabela X: Resultados dos ensaios de caracterização do biodiesel obtido a partir de óleo de soja.....	56



## ABREVIATURAS

<sup>1</sup> HMRN	Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
AG	Acilgliceróis
AGL	Ácidos Graxos Livres
ANP	Agência Nacional de Petróleo
ASTM	“American Society for Test and Materials”
B100	Biodiesel integral, não misturado com óleo diesel
B20	Mistura de óleo diesel e 20% de Biodiesel
B5	Mistura de óleo diesel e 5% de Biodiesel
BD	Biodiesel
BD5050	Biodiesel produzido com frações de etanol/metanol 50:50 v/v
BD7525	Biodiesel produzido com frações de etanol/metanol 75:25 v/v
BD9010	Biodiesel produzido com frações de etanol/metanol 90:10 v/v
CECOM	Centro de Combustíveis, Biocombustíveis, Lubrificantes e Óleos
C <sub>EME</sub>	Conversão de Etil e Ésteres metílicos
CEN	Comitê Europeu de Normalização
CG	Cromatografia Gasosa
CO	Monóxido de Carbono
CO <sub>2</sub>	Dióxido de Carbono
DAG	Diacilgliceróis
EEAG	Ésteres etílicos de Ácidos Graxos – Biodiesel produzido utilizando etanol
FID	Detector de Ionização de Chama (“Flame Ionization Detector”)
GEE	Gases de Efeito Estufa
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Ácido Sulfúrico
ISSO	“International Organization for Standardization”

K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Sulfato de Potássio
KOH	Hidróxido de Potássio
MAG	Monoacilgliceróis
MAPA	Ministério da Agricultura e Planejamento Agrário
EMAG	Ésteres metílicos de Ácidos Graxos – Biodiesel produzido utilizando metanol
MS	Espectrômetro de Massas (“Mass Spectrometer”)
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Sulfato de Sódio
NO <sub>x</sub>	Óxidos de nitrogênio em estado gasoso, como NO+NO <sub>2</sub> .
OMS	Organização Mundial da Saúde
P.A.	Para Análise
PNPB	Plano Nacional de Produção e Uso do Biodiesel
POS	Programa Óleo Sustentável
ROF	Resíduos de Óleo de Fritura
SO <sub>x</sub>	Óxidos de enxofre em estado gasoso, como SO+SO <sub>2</sub> .
TAG	Triacilgliceróis
TDSP	Processo de Transesterificação em Duas Etapas (“Transesterification Double Step Process”)

## RESUMO

Este trabalho teve como objetivo avaliar a reação de transesterificação pelo método “Transesterification Double Step Process” (TDSP) modificado usando como insumos óleo de soja, catalisadores homogêneos e mistura etanol/metanol nas proporções v/v (50:50, 75:25, 90:10). Devido às diferenças de temperatura da reação de síntese do biodiesel metílico (80 °C) e etílico (60 °C), variou-se a temperatura da reação na síntese de biodiesel etílico/metílico utilizando uma mistura de álcoois de 50:50 v/v, de modo a determinar as melhores temperaturas de trabalho. Os demais experimentos foram realizados na melhor condição de ensaio (60 °C). O teor de ésteres obtido em cada caso, inicialmente foi analisado por <sup>1</sup>HRMN e posteriormente pela técnica cromatográfica oficial via GC-FID. Segundo a análise por <sup>1</sup>HRMN os graus de conversão foram satisfatórios e não apresentaram diferenças significativas quando as proporções iniciais etanol/metanol na reação eram variadas. Os valores obtidos foram de 97,9±0,8% para a proporção 50:50, 97,6±0,6% para a proporção 75:25 e 98,6±0,5% para a proporção 90:10 (etanol: metanol, v/v). Os rendimentos apresentaram valores igualmente altos: 94,4±0,4% ( $\alpha_{BD50/50}$ ); 96,2±1,4% ( $\alpha_{BD75/25}$ ) e 94,6±0,6% ( $\alpha_{BD90/10}$ ). Já a análise cromatográfica não mostrou resultados satisfatórios para a análise dos ésteres e do diacilglicerol. Para a determinação dos teores de gliceróis livres e totais, bem como de monoacilgliceróis e triacilgliceróis, a análise cromatográfica revelou valores estabelecidos pela ANP. A análise qualitativa por GC-MS foi bem sucedida, permitindo a identificação dos ésteres obtidos, bem como tendências proporcionais aos graus obtidos por <sup>1</sup>HRMN. Dos ensaios dos parâmetros de qualidade dos biodieseis (massa específica a 20 °C, viscosidade cinemática a 40 °C, teor de água, ponto de fulgor, resíduo de carbono, enxofre total, sódio e potássio, cálcio e magnésio, corrosividade ao cobre (3h a 50 °C), quantidade de metanol e/ou etanol, índice de iodo e estabilidade a oxidação a 110 °C), somente acusaram resultados fora das especificações da ANP, os parâmetros de enxofre total e teor de água. O conjunto de dados obtidos permite inferir que estudos de aperfeiçoamento da técnica de transesterificação pelo método TDSP modificado são necessários, bem como o desenvolvimento de métodos cromatográficos para análise de ésteres totais de biodieseis etílico/metílico.

## ABSTRACT

The present work aimed the evaluation of the transesterification reaction carried out by a modified Double Step Process (TDSP) using soybean oil, homogeneous catalysts and mixtures ethanol/methanol (50:50, 75:25 and 90:10 v/v). Due to the temperature differences between the methyl biodiesel (80 °C) and the ethyl biodiesel (60 °C) reaction, experiments were carried out at varying temperatures for the ethyl/methyl biodiesel using a mixture of alcohols 50:50 v/v, in order to establish the best work temperature. The remaining experiments were carried out at the best working condition (60 °C). The ester content, in each case, was initially analyzed by <sup>1</sup>HNMR and afterwards by the official chromatographic technique in GC-FID way. According to the <sup>1</sup>HNMR analysis the obtained conversion degrees were satisfactory and do not presented significant differences when the starting ethanol/methanol proportion was varied. The conversion factor was 97.9±0.8% for 50:50 v/v, 97.6±0.6% for 75:25v/v and 98.6±0.5% for 90:10 v/v. The yields were also high: 94.4±0.4% ( $\alpha_{BD50/50}$ ); 96.2±1.4% ( $\alpha_{BD75/25}$ ) e 94.6±0.6% ( $\alpha_{BD90/10}$ ). On the other hand, the chromatographic analysis did not show satisfactory results for the esters and diacylglycerol analyses. The chromatographic analysis of free and total glycerols as well as monoacylglycerols and triacylglycerols results in the values established by ANP. The quantitative analysis by CG-MS was well succeeded allowing the identification of the obtained esters as well as tendencies proportional to the degrees which resulted from <sup>1</sup>HNMR. Among the biodiesel quality parameters (specific gravity at 20 °C, kinematic viscosity at 40 °C, water content, flash point, carbon residue, total sulfur, sodium and potassium, calcium and magnesium, corrosivity to copper (3h at 50 °C), amount of methanol and/or ethanol, iodine index and stability to oxidation at 110 °C), only the values of total sulfur and water content were outside the ANP specifications. The obtained data allow to conclude that the improvements in the transesterification technique by TDSP method are necessary as well as the development of chromatographic methods of analysis of ethylic/methylic biodiesel total esters.

## 1. INTRODUÇÃO

O aumento da urbanização e industrialização tem levado a um fenômeno mundial de crescimento na demanda de transporte, e que tem associado um aumento na demanda de energia e de combustíveis à base de petróleo. <sup>1</sup> Apesar das descobertas de novas jazidas petrolíferas como o pré-sal, o uso de combustíveis à base de petróleo deve levar em consideração alguns aspectos: a natureza finita dos combustíveis fósseis, o crescente aumento no preço do petróleo e as emissões de gases de combustão na atmosfera. <sup>2-6</sup> Segundo Sheldon (2014): “...*nossos recursos naturais não deveriam ser utilizados em taxas que resultem no seu total esgotamento, e resíduos não deveriam ser gerados em taxas que excedam sua assimilação pelo meio ambiente*”. <sup>7</sup>

As crises de abastecimento de petróleo, a partir de 1970, agravadas pelos conflitos no Oriente Médio, contribuíram para a elevação do preço dos combustíveis de origem fóssil, além de alertar o mundo para a insegurança no abastecimento, provocando um forte interesse no desenvolvimento de alternativas ao petrodiesel. No Brasil, iniciativas como a substituição da gasolina por bioetanol, e a criação de programas como o Pró-Álcool, ilustram o interesse de países em desenvolvimento em elaborar um combustível alternativo ao diesel de petróleo (petrodiesel). <sup>8,9</sup>

Existem dois critérios que devem ser atendidos de maneira a se considerar a viabilidade de um combustível alternativo em detrimento aos combustíveis fósseis. O primeiro critério é a sustentabilidade, que agrega fatores ambientais, econômicos e sociais, e que necessita que se considere o uso de combustíveis alternativos de fontes renováveis. O segundo critério trata da viabilidade econômica. Portanto, a alternativa ao combustível diesel deve ser tecnicamente praticável, economicamente competitiva, ambiental-mente aceitável, além de prontamente disponível. Existem muitas fontes alternativas de energia como eólica, solar, geotérmica e biomassa que preenchem o primeiro critério, entretanto, apenas algumas destas podem preencher o segundo critério. <sup>2,10,11</sup>

Neste cenário, o biodiesel pode ser considerado como a melhor escolha em combustível alternativo por ter características ambientalmente amigáveis, baixas emissões de gases e particulados e maior biodegradabilidade, além de propriedades funcionais similares ao petrodiesel. O biodiesel é renovável e pode ser produzido diretamente de óleos vegetais comestíveis e não comestíveis resíduos de óleo vegetais

usados em frituras e gorduras animais; por diversos processos, sendo que o mais usual é o processo de transesterificação.<sup>12,13</sup> Devido a estes benefícios ambientais, o biodiesel tem despertado interesse, mas o custo de produção ainda é a maior dificuldade para a sua comercialização. O Brasil, com suas dimensões continentais e vocação agrícola, tem incentivado a produção e desenvolvimento de biodiesel, com incentivos fiscais e redução de impostos através do Plano Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB) do Ministério de Minas e Energia, que tem como diretrizes: (1) a implantação de um programa sustentável, promovendo a inclusão social; (2) garantia de preços competitivos, qualidade e suprimento de combustíveis e (3) produzir biodiesel a partir de diferentes fontes de oleaginosas e em diversas regiões do país.<sup>9,12,14</sup>

Visto isso, a pesquisa e aprimoramento de técnicas de transesterificação de óleos vegetais em biodiesel, incluindo a melhoria de parâmetros em técnicas já publicadas e reconhecidas, é essencial para que o uso de biodiesel possa ser impulsionado, principalmente pelos aspectos econômicos e ambientais positivos que seu uso proporciona. O desenvolvimento e competência de técnicas analíticas que atendam as necessidades de desenvolvimento da área tornam-se aspectos de alta relevância neste campo de pesquisa.

A motivação para o desenvolvimento deste trabalho veio da necessidade de melhorar os parâmetros de qualidade do biodiesel obtido através do método Transesterification Double Step Process (TDSP) modificado. A existência de artigos<sup>15-19</sup> relatando a obtenção de biodiesel utilizando uma mistura de etanol e metanol durante a síntese, e que obtiveram bons resultados, suscitou a ideia de que seria possível utilizar uma mistura de álcoois com o método TDSP modificado, gerando com isso uma economia de tempo e energia, pois ao invés de duas sínteses (uma utilizando etanol e outra utilizando metanol), pode-se realizar somente uma síntese obtendo uma mistura de ésteres etílicos e metílicos de ácidos graxos.

O presente trabalho propõe a obtenção de biodiesel a partir de misturas de etanol e metanol em diferentes proporções, dando preferência às proporções de maior quantidade de etanol; que apesar de ser mais caro e menos reativo que o metanol, é um álcool que pode ser obtido a partir de fontes renováveis (cana-de-açúcar, milho, beterraba) e é menos pernicioso em termos ambientais. Também propõe determinar a melhor proporção de etanol e metanol na formação do biodiesel, que atenda às características estabelecidas pela Agência Nacional de Petróleo (ANP) para a qualidade

do biodiesel.

Pelo acima exposto, o objetivo geral deste trabalho foi realizar a síntese de biodiesel através do método TDSP modificado, a partir de mistura de álcoois (etanol e metanol) em diferentes proporções. Dentre os objetivos específicos figuram: (i) determinar a melhor proporção molar de etanol/metanol para o método proposto; (ii) realizar análise cromatográfica dos perfis dos ésteres obtidos; (iii) determinar o grau de conversão e o rendimento da reação; (iv) avaliar a qualidade dos ésteres obtidos através das normas técnicas vigentes.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O conceito de uso de biocombustíveis em motores diesel se originou com a demonstração do primeiro motor diesel por seu inventor, Rudolf Diesel, na Feira mundial em Paris em 1900, usando óleo de amendoim como combustível. O próprio Rudolf Diesel acreditava que o uso de óleos vegetais para o funcionamento do seu motor se tornaria realidade no futuro, com o aprimoramento tecnológico do mesmo.<sup>2,20</sup>

O termo biocombustível refere-se a combustíveis líquidos, gasosos e sólidos predominantemente produzidos a partir de biomassa e insumos puros tais como óleos e gorduras. Biocombustíveis são renováveis, biodegradáveis, o que encorajou indústrias verdes e a agricultura. São aplicáveis como combustíveis de motor sem ou com poucas modificações do mesmo.<sup>5,12</sup> Dentre todos os biocombustíveis, o biodiesel é o que tem recebido a maior atenção, devido às similaridades entre biodiesel e petrodiesel.<sup>21,22</sup> Segundo a Lei nº 11.097 de 13 de janeiro de 2005, artigo 4º, inciso XXV, biodiesel é definido como *“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 combustíveis de origem fóssil.”*<sup>23</sup>

As vantagens de óleos vegetais como matérias-primas para a produção de combustíveis diesel são: conteúdo energético comparável ao diesel petroquímico, fácil trans-porte, disponibilidade em países com elevado agronegócio e fontes de matéria prima renovável. As desvantagens são: alta viscosidade, baixa volatilidade, reatividade das cadeias de hidrocarbonetos insaturados.<sup>4</sup> A elevada viscosidade é resultado das altas massas molares dos triacilglicerídeos que constituem os óleos e gorduras.<sup>24</sup> Moléculas de triacilglicerídeos são formadas por três ácidos graxos de cadeia longa

ligados na forma de ésteres a uma molécula de glicerol.

O biodiesel é definido como mistura de mono alquil ésteres de ácidos graxos de cadeia longa, tais como óleos vegetais comestíveis ou não e gorduras animais, resultado da reação de transesterificação.<sup>10,17</sup> Existem várias matérias primas de partida para a produção de biodiesel tais como: óleos refinados, óleos crus e óleos residuais de frituras.<sup>25,26</sup> Por ser obtido a partir de recursos renováveis, o biodiesel é apresentado como uma maneira conveniente de produzir combustível enquanto se protege o meio-ambiente de emissões não desejadas.<sup>2,11</sup>

O desenvolvimento e o uso comercial do biodiesel têm sido encorajados, resultando em rápida expansão na Europa, Estados Unidos e Brasil nos 10 últimos anos.<sup>27-29</sup> Tal fato se deve a superioridade do biodiesel sobre o petrodiesel em relação à saúde e ao meio ambiente<sup>30</sup> (emissão quase zero de SO<sub>x</sub>,<sup>31</sup> baixa emissão de material particulado, hidrocarbonetos e CO, melhor ciclo vital do CO<sub>2</sub>, baixos níveis de hidrocarbonetos alifáticos monocíclicos e hidrocarbonetos alifáticos policíclicos,<sup>29,32</sup> bem como baixa toxidez,<sup>2</sup> contribuindo para a redução do aquecimento global e melhor desempenho dos motores<sup>28,29</sup>). Somado a isto o biodiesel apresenta: viscosidade similar ao petrodiesel; ponto de fulgor bem mais elevado do que o petrodiesel; ausência de vapores explosivos e de fumaça e ser mais biodegradável.<sup>11,12</sup> A biodegradabilidade do biodiesel é cerca de quatro vezes mais rápida que o petrodiesel, sendo o teor de oxigênio do biodiesel o responsável pela melhora do processo de biodegradação.<sup>22</sup> Além disso, óleos vegetais retiram mais dióxido de carbono da atmosfera durante a produção do vegetal do que é jogado nela durante a sua posterior combustão.<sup>11,33</sup>

## **2.1. BIODIESEL NO BRASIL**

Em 13 de janeiro de 2005, o governo brasileiro regulamentou a produção e as condições de mercado pela Lei 11097, de modo a acompanhar as tendências e iniciativas mundiais de redução de GEE. O PNPB data de dezembro de 2004, e envolve diversos ministérios como o Ministério de Minas e Energia (MME), e o Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA), de forma a incentivar a *“implementação de forma sustentável, tanto técnica, como econômica, da produção e uso do biodiesel, com enfoque na inclusão social e no desenvolvimento regional, via geração de emprego e renda.”*<sup>9,34</sup>

Foram produzidos, entre 2005 e 2013, cerca de 14 bilhões de litros de biodiesel



no Brasil, e as matérias-primas usadas, entre outras, foram: óleo de soja, sebo bovino, resíduo de óleo de fritura e óleo de palma. A extensa área geográfica, e os climas tropical e subtropical do Brasil, favorecem o cultivo da diversidade de culturas usadas na produção de biodiesel. Um aspecto de importância governamental na implementação da produção da matriz energética de biodiesel é a regionalização da produção, que vem a promover o desenvolvimento socioeconômico pela oferta de empregos com aumento da renda local, especialmente na região Nordeste do país.<sup>9,35</sup>

É importante destacar o Programa Óleo Sustentável (POS), que tem como objetivo a coleta de óleo de cozinha usado para reciclagem, promovendo a conscientização sobre o armazenamento e despejo correto de óleo usado, visto que o descarte incorreto de resíduos de óleo de fritura (ROF) pode contaminar solos e recursos hídricos, e também redes de esgotos. Dados da Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo (SABESP) mostram que 1 litro de óleo descartado incorretamente pode contaminar até 25 mil litros de água. Por isso a importância de programas como o POS, cujos dados mostram que de janeiro de 2008 até agosto de 2013, foram produzidos 58 milhões de litros de biodiesel a partir de ROF, deixando-se de contaminar 1,45 trilhões de litros de água.<sup>35</sup>

Dados do relatório de 2014 do MAPA (Ministério da Agricultura de Planejamento Agrário), sobre os Benefícios Ambientais da Produção e Uso do Biodiesel, mostram que o uso de uma mistura de 20% de biodiesel em petrodiesel (B20) reduz a emissão de Gases de Efeito Estufa (GEE) em 14,5%, e que se for somado todo o biodiesel consumido no Brasil desde 2008, foram evitadas emissões de 21,8 milhões de toneladas de CO<sub>2</sub>. Relata também que o uso de B5 (5% de biodiesel no petrodiesel) reduz as emissões de hidrocarbonetos em 5%, CO e particulados (fuligem) em 4% e mantém estáveis as emissões de NO<sub>x</sub>. Segundo a OMS (Organização Mundial da Saúde), mais de 2 milhões de pessoas morrem anualmente por doenças relacionadas à inalação de particulados presentes no ar, tornando ainda mais interessante do ponto de vista urbano a utilização de biodiesel em motores automotivos, seja em frações no petrodiesel ou integralmente (B100). Casos como os da Viação Itaim-Paulista (SP) que utiliza uma mistura B20 desde 2006, e da Linha Verde em Curitiba (PR) utilizando B100 em suas frotas ilustram o sucesso na redução de emissões gasosas e de particulados, representando no caso da Viação Itaim-Paulista cerca de 220 mil toneladas a menos em emissões de CO<sub>2</sub>, 100 toneladas a menos de emissões de enxofre (SO<sub>x</sub>) e 5600 toneladas

a menos de CO. No caso da Linha Verde, a redução de particulados foi de cerca de 90% e de NOx de 80%.<sup>35</sup>

## 2.2. MÉTODOS DE OBTENÇÃO DE BIODIESEL

Dentre os diversos métodos de produção de biodiesel utilizados atualmente, pode-se citar os seguintes: pirólise, pré-aquecimento, mistura microemulsificação e transesterificação.<sup>11,33</sup>

A pirólise – também conhecida como craqueamento – é definida como a conversão de uma substância em outra por meio de calor com ou sem presença de catalisador, envolvendo a ausência de ar ou oxigênio. No caso do biodiesel, pirólise é o processo no qual acontece a decomposição térmica dos triacilgliceróis em compostos como alcanos, alcenos, alcadienos, aromáticos e ácidos carboxílicos, conforme a composição do material de partida utilizado como óleos vegetais, gorduras animais, ácidos graxos naturais e ésteres metílicos de ácidos graxos.<sup>4,33</sup>

O pré-aquecimento consiste no uso direto dos ésteres de óleos vegetais, que sofrem um pré-aquecimento antes da injeção no motor, a fim de reduzir sua viscosidade a um ponto que seja similar a do óleo diesel, visando melhorar a proporção ar/combustível e reduzir as emissões do motor.<sup>10</sup>

A mistura consiste em misturar diretamente o éster de ácido graxo de óleo vegetal ao petrodiesel, sem nenhum tratamento prévio, numa proporção de até 20% - visto que a manufatura atual dos motores diesel não permite a utilização de 100% de ésteres do óleo vegetal como combustível.

Microemulsificação é o processo de misturar dois líquidos normalmente imiscíveis formando uma dispersão em equilíbrio coloidal, neste caso um óleo vegetal, com um solvente apropriado (metanol, etanol ou 1-butanol), reduzindo a viscosidade dos ésteres dos óleos vegetais. Devem ser isotrópicas, translúcidas, termodinamicamente estáveis e com diâmetro de gota entre 10 e 100 nm.

A transesterificação é o método de obtenção de biodiesel no qual se reage um éster de ponto de ebulição alto (triacilglicerol - TAG) com um álcool, obtendo-se dessa síntese um éster de ponto de ebulição ainda mais alto (biodiesel) e gliceróis, com mecanismo similar ao da esterificação. Além de prover o aumento do ponto de ebulição do éster, contribui na redução da viscosidade do mesmo.<sup>12,33,35-38</sup> Esta reação é normalmente catalisada por um ácido ou por uma base. Uma das grandes vantagens deste

método é que todos os materiais de partida são naturais e renováveis, tem tempos curtos de reação e pode apresentar bons rendimentos.<sup>25,39</sup> A ideia da transesterificação de óleos vegetais é originária de 1938, quando se acreditava que a fração de glicerina não possuía valor calorífico (como combustível) e que era a causadora do depósito de carbono no motor, e deveria ser separada dos óleos vegetais. O motor deveria, então, funcionar com o resíduo de ácido graxo, e apesar de o termo éster não ser mencionado na época, este resíduo é o que hoje chamamos de biodiesel.<sup>34,40</sup>

A reação de transesterificação ocorre em três etapas similares, e em cada uma delas 1 mol de acilglicerol (AG) reage com 1 mol de álcool, produzindo 1 mol de glicerol, e 1 mol de éster (biodiesel), conforme esquematizado na Figura 1. Deste modo, por se trabalhar com triacilgliceróis (TAG), pode-se afirmar que na reação de transesterificação, 1 mol de TAG reage com 3 mols de álcool, formando 3 mols de éster e 1 mol de glicerol como subproduto.<sup>34,41</sup> A transesterificação é então um processo de três passos consecutivos, todos compostos de reações reversíveis. O primeiro passo consiste transformar os TAG em diacilgliceróis (DAG). O segundo é transformar os DAG em monoacilgliceróis (MAG), e o terceiro e último passo é transformar os MAG em glicerol, e a cada passo produzir uma molécula de éster. Deste modo, a relação estequiométrica entre álcool e óleo é de 3:1.<sup>39</sup> Como a reação é reversível, um excesso de álcool é geralmente preferido de modo a deslocar a reação no sentido dos produtos do que dos reagentes. Ainda dentro da proporção total de álcool utilizado na reação, diferentes proporções de etanol/metanol podem variar simultaneamente, variando as características do biodiesel obtido e o rendimento da reação,<sup>15</sup> permitindo uma tentativa de melhoria do processo.

Entre todos os métodos citados, a reação de transesterificação tem lugar de destaque por se tratar de um método simples e amplamente utilizado,<sup>3</sup> principalmente porque as características físicas dos ésteres de ácidos graxos formados são muito próximas daquelas do petrodiesel.<sup>4,42</sup>

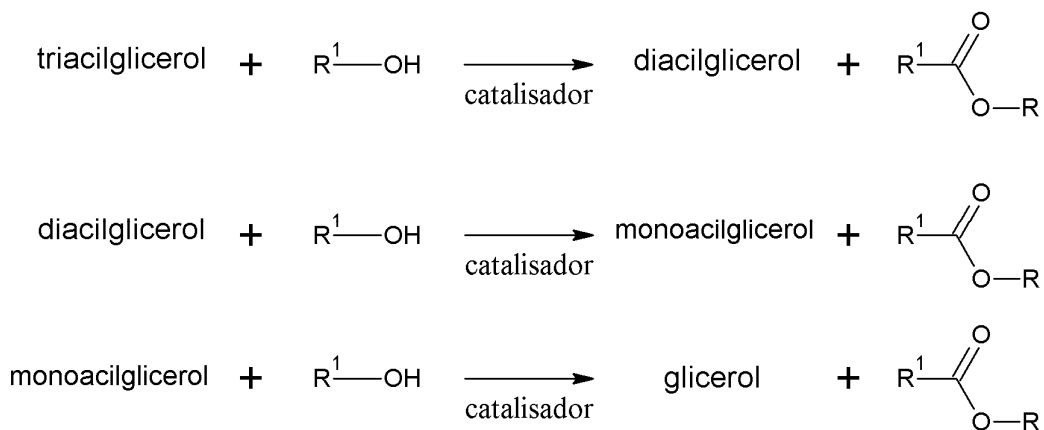


Figura 1: Etapas da reação de transesterificação.

### 2.3. TRANSESTERIFICAÇÃO EM DUAS ETAPAS

Para que a reação de transesterificação ocorra a contento, um dos parâmetros necessários é que o material de partida atenda a um baixo teor de ácidos graxos livres (AGL). Um alto teor de AGL pode fazer com que a reação de transesterificação tenha baixos rendimentos, ou ainda dificuldades na separação das fases de éster e glicerol. O alto teor de AGL no óleo pode levar a reações de saponificação quando em contato com um catalisador alcalino, diminuindo o rendimento e dificultando a separação de fases. A presença de água no sistema também pode levar a reações de saponificação.<sup>17</sup>

Óleos e gorduras comercialmente disponíveis como matérias-primas contêm uma quantidade considerável de AGL que reagem com o catalisador alcalino e formam produtos de saponificação durante a transesterificação alcalina catalisada que também necessitam de uma exaustiva purificação dos produtos.<sup>43</sup> As gorduras animais e os óleos residuais de fritura por possuírem altos teores de AGL, acabam sendo preteridas como matérias-primas para a produção de biodiesel via reação de transesterificação. Isso não é interessante do ponto de vista ambiental e tampouco econômico. Além da contaminação da água e dos solos acarretada pelo descarte incorreto destes resíduos, o uso destes materiais pode reduzir os custos da produção de biocombustíveis ao se utilizar uma matéria-prima não refinada e que não compete na produção de óleos para consumo humano. Para que se possam utilizar materiais de partida que não atendam a estes parâmetros, deve-se trabalhar de maneira a minimizar o efeito dos mesmos.

Uma das maneiras de minimizar o efeito do alto teor de AGL é realizar um pré-tratamento com ácido.<sup>44</sup> Quando se trata de um óleo com altos teores de AGL, os métodos de duas etapas são importantes para potencializar o rendimento da reação. Após a transesterificação com álcool utilizando um catalisador ácido, observa-se a

redução dos teores de AGL que foram convertidos em ésteres, podendo-se então, prosseguir com a transesterificação utilizando um catalisador básico.<sup>40,45</sup>

Têm sido relatados procedimentos de transesterificação de duas etapas em que a primeira etapa consiste não em uma catálise ácida, mas de um pré-tratamento com ácido de modo a neutralizar os AGL livres. Esta etapa reduz o valor ácido dos óleos e a saponificação ao se adicionar o catalisador alcalino no segundo passo. E obtém bons resultados, por diversas rotas e diferentes tempos de reação e reagentes utilizados, conforme relatado.<sup>43-45</sup>

## 2.4. CATALISADORES

Um dos principais parâmetros a serem determinados para um bom resultado em uma reação de transesterificação é a seleção do método de catálise. A escolha do catalisador é influenciada pela matéria-prima utilizada no processo e pelos reagentes disponíveis no mercado. Podem-se citar os seguintes catalisadores para uso na reação de transesterificação: catalisadores heterogêneos, enzimáticos, zeólitos, catálise *in situ*, além dos conceituados catalisadores homogêneos.<sup>11,20,40</sup>

Os catalisadores sólidos heterogêneos têm sido estudados devido às vantagens que seu uso apresenta entre elas a simplificação da purificação do BD (Biodiesel); a eliminação de água de lavagem e conseqüentemente residual, visto que não é necessária a neutralização de ácido e/ou base utilizada; a possibilidade de implementação de processos contínuos de produção de BD; um catalisador de vida útil mais longa e de não precisarem de condições rigorosas de reação, como altas temperaturas. Uma das desvantagens apresentadas pelo uso destes catalisadores é a necessidade de um maior tempo de reação, visto que se trabalha com duas fases no sistema reacional – mistura de ácido graxo e álcool e o catalisador.<sup>40,46,47</sup> Estes catalisadores podem ser ácidos ou básicos.

Os catalisadores básicos heterogêneos têm atraído a atenção de pesquisadores pela fácil remoção do BD gerado após o término da reação, mas tem seus usos limitados pelos altos índices de AGL da matéria-prima, excluindo diversos tipos de matérias-primas com esta característica, ou criando a necessidade de pré-tratamentos visando baixar o índice de AGL. Dentre os catalisadores sólidos básicos, pode-se citar o uso de: óxidos de metais alcalinos terrosos como os de magnésio, cálcio, estrôncio ou bário; carbonato de potássio suportado em óxido de alumínio;<sup>3,40</sup> carbonato de sódio, hidróxido de sódio, hidróxido de lítio e hidróxido de potássio suportados em óxido de

alumínio; hidrotalcitos, uma categoria de argilas aniônicas e básicas, descritos como hidróxidos de camada dupla com a fórmula  $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot H_2O$ ; <sup>46,48</sup> hidróxido de sódio suportado em poliacrilato de sódio (NaOH/NaPAA); <sup>49</sup> óxido de cálcio suportado em óxido de lantânio, <sup>16</sup> são encontrados.

Os catalisadores ácidos heterogêneos têm as melhores perspectivas na produção de BD, pois simplificam efetivamente a etapa de purificação, diminuindo a quantidade de água de lavagem necessária e permitindo uma produção contínua. Também diminuem a corrosão do sistema, além de terem a propriedade de reagirem com matérias-primas com alto teor de AGL, dispensando o passo de pré-tratamento. Um dos problemas que o uso de catalisadores ácidos heterogêneos apresenta é a lixiviação do catalisador para o biodiesel, o que acarreta a necessidade de uso de um solvente específico para a purificação do produto final. Entre os catalisadores ácidos heterogêneos, encontram-se, por exemplo: óxido de tungstênio suportado em óxido de zircônio; heteropoliácidos, oxigênio, e metais como tungstênio, molibdênio, vanádio ou outros elementos do bloco p da tabela periódica como silício, fósforo ou arsênio; cianeto duplo de ferro e zinco; <sup>40</sup> zircônio sulfatado e zircônio tungstanizado, pela alta disponibilidade de sítios ácidos fortes; <sup>46</sup> ácido 12-tungstofosfórico suportado em óxido de nióbio (V); <sup>50</sup> e cloreto de estanho (II) di-hidratado. <sup>51</sup>

Os catalisadores enzimáticos têm incitado o avanço de pesquisas com seu uso, visto que podem evitar a reação de saponificação e facilitar a etapa de purificação, além de serem biodegradáveis. Entretanto, suas condições reacionais aumentam o custo, pois demandam altos tempos de reação. <sup>11,40,47</sup> Entre os mais utilizados, estão as lipases, que além de serem as enzimas mais baratas, podem ser usadas de diferentes modos, como a imobilizada e a encapsulada, nas quais se tolera o uso de matérias-primas com altos índices de AGL. São passíveis de reutilização quando imobilizadas em suportes sólidos e podem catalisar tanto a hidrólise quanto a transesterificação de TAG. <sup>52</sup>

Zeólitos são usados como suporte para os catalisadores de transesterificação, e são definidos como sólidos cristalinos microporosos, com estruturas bem definidas contendo em suas estruturas átomos de alumínio, silício e oxigênio. Suas estruturas porosas e propriedades ácidas intrínsecas auxiliam na remoção dos AGL das matérias-primas, facilitando a reação de transesterificação e aumentando os índices de conversão de TAG em biodiesel. Entre os catalisadores suportados pelos zeólitos estão as lipases, os catalisadores ácidos sólidos, catalisadores básicos sólidos, além de seu uso como

catalisador diretamente, como a NaX zeólito com 10% de KOH e Zeólito beta modificado com lantânio como exemplos.<sup>46,52-54</sup>

O processo *in situ* consiste em produzir biodiesel com altos teores de AGL em um único passo que abrange todo o processo de produção. Pode ser chamado também de reação extrativa, e o álcool atua tanto como solvente de extração como reagente para obtenção dos ésteres, e uma vez que o óleo é extraído das sementes, é imediatamente convertido em ésteres. Uma das vantagens deste método é a redução do uso de solventes orgânicos para a extração de óleo para produção de combustível, como por exemplo, o hexano que é usado para extrair óleo de arroz e de soja. O uso deste processo reduz o tempo de reação, mas por outro lado necessita de uma quantidade muito maior de álcool quando comparado aos demais. Para o uso desta técnica, pode-se utilizar de maneira auxiliar, catalisadores básicos ou ácidos, ou ainda ultrassom, para promover a reação de transesterificação.<sup>20,55</sup>

Os métodos de catálise mais utilizados são os que empregam catalisadores homogêneos básicos ou ácidos. Dada a sua importância comercial e uso em larga escala, serão tratados detalhadamente nas páginas adiante.

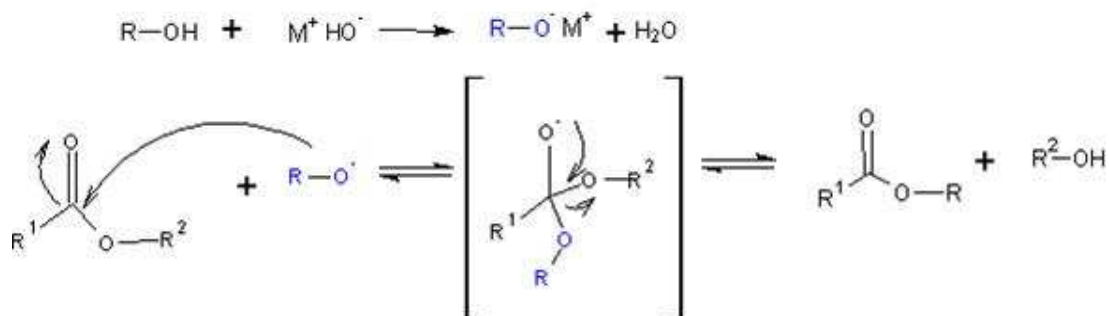
#### **2.4.1. CATÁLISE ALCALINA HOMOGÊNEA**

O processo de produção de biodiesel mais convencional e utilizado industrialmente é a transesterificação dos óleos vegetais – refinados, crus ou de resíduo, utilizando uma base de Lewis como catalisador, como hidróxidos, carbonatos ou alcóxidos de metais alcalinos, sendo os mais comuns de sódio ou de potássio. Este método apresenta uma reação rápida com cinética favorável, e necessidade de uma baixa proporção molar álcool/triglicerídeos, sendo menos corrosivo e mais eficiente, por apresentar boas conversões a temperaturas relativamente baixas (~60 °C),<sup>26,39,48,56</sup> além de um baixo custo.

Entre os obstáculos apresentados por este processo, pode-se citar que a catálise alcalina requer condições anídras muito rígidas, pois a presença de água pode provocar a formação de emulsão ou sabão quando a concentração do catalisador for maior que a necessária,<sup>56</sup> sendo indicado que o óleo de partida tenha uma concentração de água de no máximo 0,06% em massa.<sup>49</sup> A presença de AGL no óleo em uma quantidade maior que 0,5%, também pode ocasionar a formação de sabões. A água formada na reação também pode hidrolisar o éster, formando AGL e diminuir o rendimento ao provocar a saponificação, aumentando a viscosidade do éster ou até promovendo a formação de

gel, que interfere na etapa de separação dos gliceróis e ésteres.<sup>28,40,46,47</sup> Outras dificuldades encontradas são a remoção dos catalisadores básicos após o término da reação, e a grande quantidade de água residual produzida nesta etapa de lavagem.<sup>48</sup>

A reação de catálise básica mostrada na Figura 2 ocorre, num primeiro passo, ao se misturar a base com o álcool de modo a formar um radical alcóxido, e assim reduzir as chances de uma reação de saponificação direta reagindo a base com o óleo, sob excesso de álcool, a fim de deslocar o equilíbrio da reação no sentido dos produtos.<sup>11,39</sup> Em seguida, o radical alcóxido realiza um ataque nucleofílico ao carbono carbonílico do óleo vegetal, formando um intermediário tetraédrico. Esta espécie intermediária formada sofre um rearranjo, com a restauração da ligação dupla da carbonila e a formação de um éster de cadeia maior (biodiesel), e a formação de um novo alcóxido, que depois da desprotonação do ácido conjugado da base usada como catalisador, regenera o álcool. Esta reação acontece sucessivamente até que todos os TAG, DAG e MAG tenham reagido com o alcóxido resultando na formação de éster e glicerol.<sup>34</sup> O glicerol formado, por ser mais denso do que o éster, se deposita no fundo do balão reacional, podendo ser facilmente separado por decantação.<sup>26</sup>



**Figura 2: Mecanismo de catálise alcalina da transesterificação de triacilgliceróis.**

Para o processo de catálise básica os álcoois mais utilizados são o metanol e o etanol,<sup>11</sup> sendo que o etanol apresenta menos toxidez e menos riscos de manipulação. Em compensação, o uso de etanol aumenta a solubilidade mútua dos diferentes componentes existentes no sistema reacional da transesterificação básica, podendo aumentar a emulsificação e separação das fases.<sup>57</sup>

Na catálise básica podem ser usados óleos vegetais de diversas fontes como milho, canola, amendoim, girassol, soja, oliva e palma,<sup>11</sup> nas formas refinadas e cruas, além de resíduos de óleo de fritura,<sup>41,51,58</sup> desde que sejam realizados os pré-tratamentos



em que se minimizem as condições que não favorecem uma reação de transesterificação com rendimentos satisfatórios.

Dentre as bases que usualmente são utilizadas para a reação de transesterificação utilizando a catalise básica homogênea, destaca-se o uso de hidróxido de sódio, hidróxido de potássio, metóxido de sódio e metóxido de potássio,<sup>46,59</sup> além de etóxidos, propóxidos e butóxidos de sódio. Se basearmos a escolha do catalisador alcalino apenas no rendimento do biodiesel, os metóxidos de sódio e de potássio são os mais apropriados do que os respectivos hidróxidos, pois podem ser dissociados em  $\text{CH}_3\text{O}^-$  e  $\text{Na}^+$  e  $\text{CH}_3\text{O}^-$  e  $\text{K}^+$ , não formando água durante a reação de transesterificação e reduzindo a saponificação.<sup>46</sup> Entretanto, as bases hidróxido de sódio e hidróxido de potássio têm um custo menor e são, comercialmente, mais facilmente encontradas. Os processos conduzidos utilizando estes catalisadores não necessitam de condições de pressão e temperaturas especiais, e apresentam uma alta taxa de conversão.<sup>45</sup> Apesar das desvantagens de serem higroscópicas e favorecerem a reação de saponificação, as bases de hidróxidos quando comparadas aos metóxidos, terminam por serem escolhidas como catalisador para a reação de transesterificação em meio básico.

O hidróxido de sódio é comumente mais usado para a catálise básica do que o hidróxido de potássio por formar menos emulsificação, facilitar a separação do biodiesel e glicerol além de um custo menor. Apesar disto, artigos como o de Encinar, González e Rodríguez-Reinares (2007), Sanli e Canakci (2008) e Tomasevic e Siler-Marinkovic (2003) mostram que o uso de hidróxido de potássio como catalisador tem um comportamento similar ao do metóxido de potássio, com obtenção de melhores rendimentos e de um biodiesel de qualidade superior ao obtido ao se utilizar o hidróxido de sódio.<sup>60-62</sup>

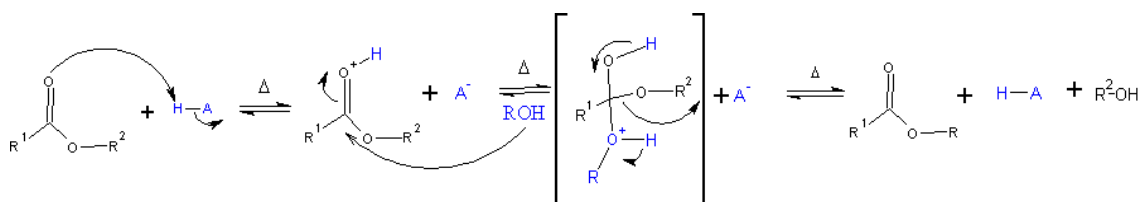
Por fim, o hidróxido de potássio, ao ser comparado com o metóxido de potássio, pode ser encontrado mais facilmente, e a preços mais acessíveis, gerando um produto de qualidade similar. Somado a isto, quaisquer subprodutos que possam vir a se formar na catálise básica, como resultado de uma reação de saponificação, ao ser aplicada uma reação de catálise ácida subsequente, será convertido em biodiesel, eliminando assim o subproduto indesejado.<sup>25</sup>

#### **2.4.2. CATÁLISE ÁCIDA HOMOGÊNEA**

A catálise ácida é o segundo método convencional de produção de biodiesel. O princípio é similar ao da catálise básica, que é reagir os TAG presentes nos óleos

vegetais (puros ou de resíduo) e ácidos graxos, com um álcool na presença de catalisador. Neste caso, utilizando um ácido ao invés de uma base.<sup>11</sup>

O mecanismo da reação se dá pelo ataque eletrofílico do hidrogênio do ácido na carbonila, formando um carbocátion. Este carbocátion sofre um ataque nucleofílico promovido pela molécula de álcool envolvida na reação, formando um composto intermediário tetraédrico. Acontece um rearranjo, com o intermediário perdendo um hidrogênio e regenerando a ligação dupla da carbonila, formando um éster de cadeia longa, regenerando a molécula de ácido e liberando uma molécula de glicerol, conforme esquematizado na Figura 3.<sup>46,63</sup>



**Figura 3: Mecanismo de catálise ácida da transesterificação de triacilgliceróis.**

Apesar de o procedimento de catálise ácida ser reconhecidamente mais lento que o de catálise básica,<sup>56,64</sup> o seu uso é recomendado especialmente quando a matéria prima envolvida na fabricação de biodiesel tiver um alto teor de AGL – caso de óleos crus e de resíduos – pois a catálise ácida tem a capacidade de transesterificar ácidos graxos e sais ácidos presentes no sistema, incluídos entre estes, moléculas de sabão eventualmente formadas por um primeiro passo básico.<sup>43,46,65,66</sup>

As desvantagens da catálise ácida, além de uma reação lenta, são: a corrosividade do catalisador, que diminui a vida útil dos materiais utilizados na síntese, a necessidade de muitas e repetidas lavagens para a remoção total do catalisador do produto obtido;<sup>26</sup> a água produzida na reação entre o ácido e os AGL inibindo a reação de transesterificação; e se o ácido for adicionado em grandes quantidades e de maneira abrupta, ocorrer a oxidação do material de partida (TAG), reduzindo o rendimento geral da reação e a qualidade o produto obtido.<sup>64</sup>

Dentre as substâncias utilizadas como catalisador ácido na reação de transesterificação, pode-se citar: ácido clorídrico, ácido sulfúrico, ácidos sulfônicos,<sup>56</sup> ácido fosfórico,<sup>66</sup> além de trifluoreto de boro e sulfato férrico.<sup>46</sup> Como na reação alcalina, um excesso de álcool é necessário para que se desloque o equilíbrio da reação no sentido dos produtos, por se tratar de uma reação de equilíbrio.<sup>56</sup>

## **2.5. MÉTODO “TRANSESTERIFICACION DOUBLE STEP PROCESS” (TDSP) MODIFICADO**

Um novo método de transesterificação em duas etapas foi apresentado na literatura <sup>25,56,67</sup> denominado "Transesterification Double Step Process" (TDSP) modificado, baseado na combinação consecutiva de catálise alcalina e ácida. Dessa forma, elimina-se a necessidade de uma etapa de pré-tratamento ácido para eliminação dos AGL, e sem a necessidade de uma etapa de neutralização da base, pois o ataque ácido no segundo passo, e além de neutralizar, é também uma etapa de transesterificação. <sup>56</sup> Neste método o primeiro passo permite o avanço da reação em forma adequada para posteriormente a catálise ácida ocorrer eliminando espécies químicas não desejáveis como sabão, MAG e DAG. O processo apresenta altas conversões de MAG, DAG e TAG em ésteres, tanto no uso de metanol quanto no uso de etanol como agente de transesterificação, segundo Guzatto; Martini e Samios (2011) e Guzatto et al. (2012). Estas altas conversões são alcançadas, mesmo com o uso de matérias-primas contendo um alto teor de AGL, devido à transesterificação catalisada por ácido. Esta etapa converte não somente os ácidos graxos, mas também os sais de ácidos graxos que eventualmente podem estar presentes no sistema, como resultado de reações paralelas de saponificação na etapa básica. Ainda assim, após o término da reação, nós devemos contar com a presença de TAG, DAG e MAG, ésteres de ácidos graxos (BD), glicerol, álcool, e componentes catalíticos e porções de sabão.

O TDSP modificado permite um procedimento mais rápido que os métodos de catálise convencional, resultando em um produto de alta pureza com clara separação de fases, além de uma temperatura de operação relativamente baixa, tanto para produzir os EEAG como para os EMAG, e elimina a necessidade de usar materiais anidros bem como óleos e gorduras com baixa teor de AGL. <sup>25</sup> O método TDSP modificado verificou que o biodiesel formado via álcool etílico, <sup>67</sup> apesar de apresentar muito bom rendimento, exige maior quantidade de álcool e catalisador, bem como temperatura reação mais elevada, quando comparado com o processo via álcool metílico, o que são desvantagens para o uso do etanol frente ao metanol, visto que acarretará maior custo de produção.

## **2.6. ETANOL VS. METANOL**

Os ésteres formados durante a reação de transesterificação dependem do álcool que for utilizado na reação. Pode-se utilizar metanol, etanol, propanol, butanol e álcool

amílico. O alto preço e um mecanismo de transesterificação com condições especiais tornam a utilização de álcoois de cadeia longa mais delicada, e a maioria dos pesquisadores e produtores optam pela utilização do metanol ou etanol.

O metanol ainda é o álcool mais utilizado na reação de transesterificação, pois apresenta várias vantagens físicas e químicas frente ao etanol, além de ser encontrado a baixo custo no Brasil. O baixo custo do etanol praticado no Brasil deve-se a incentivos fiscais e programas governamentais, como o Pró-Álcool. O metanol pode reagir com TAG rapidamente, e os catalisadores básicos podem ser dissolvidos nele com relativa facilidade, pois o íon metóxido é altamente reativo.<sup>47,63,68</sup> O metanol também tem a propriedade de quebrar mais facilmente a emulsão que pode vir a se formar entre os ésteres e os AG, facilitando a etapa de separação e purificação do éster<sup>15</sup> por ter uma maior polaridade e uma cadeia carbônica menor.<sup>69</sup> Suas condições reacionais também são mais brandas do que as do etanol, necessitando de temperatura mais baixa e um menor tempo para concluir a transesterificação. Os ésteres metílicos de ácidos graxos (EMAG) produzidos também possuem uma maior volatilidade em relação aos ésteres etílicos de ácidos graxos (EEAG), além de ponto de fluidez e de névoa mais altos.<sup>12</sup>

Entretanto, o metanol apresenta desvantagens como o baixo ponto de ebulição que aumenta o risco de explosões associadas aos vapores de metanol – que são incolores e inodoros – além da sua elevada toxidez que requer cuidados especiais de manuseio.<sup>47,70</sup> Afora o fato de o metanol ser produzido majoritariamente a partir de fontes fósseis, o que o torna pouco atraente do ponto de vista ambiental e econômico. Pois na medida em que este recurso se esgotar, o preço do metanol irá aumentar, inviabilizando o seu uso. Sua maior polaridade, que facilita a separação de fases na etapa de purificação, também é responsável por diminuir a miscibilidade da mistura álcool e catalisador com os TAG. Esta baixa miscibilidade é associada à resistência de transferência de massa como propriedade intrínseca do metanol, e pode muitas vezes acarretar na necessidade de utilizar cossolventes ou ainda técnicas como microondas ou ultrassom para aumentar a miscibilidade e conduzir a reação.<sup>40</sup>

O etanol, por sua vez apresenta características atrativas do ponto de vista estratégico e ambiental. O Brasil é um dos maiores produtores de etanol a partir de fontes renováveis, como a cana-de-açúcar, milho ou beterraba. O etanol também apresenta baixa toxidez e o biodiesel produzido a partir dele pode ser considerado totalmente renovável. Em temperaturas baixas e brandas a transesterificação ocorre com

a presença de catalisador, enquanto que a altas temperaturas e pressões pode ocorrer não cataliticamente.<sup>34,71,72</sup> Além disso, os EEAG apresentam um carbono a mais na cadeia, o que melhora o número de cetanas e teor calorífico do éster; um menor ponto de nuvem e menor ponto de fluidez, propriedades que melhoram a partida a frio nos motores e as características de estocagem do éster. Também apresentam menores emissões de NO<sub>x</sub>, CO e particulados.<sup>3,68,73</sup>

O etanol apresenta como desvantagem a baixa reatividade do íon etóxido formado em reação com o catalisador. Por ter uma cadeia carbônica maior que o metanol, o íon etóxido apresenta menor nucleofilicidade comparado ao íon metóxido. A polaridade mais baixa do etanol apresenta prós e contras na transesterificação; a favor, ela diminui a oposição na transferência de massa que se observa com o uso de metanol, e aumenta as taxas iniciais de reação; mas como fator contrário, a maior polaridade aumenta a miscibilidade das fases alcoólica e estérica no passo de purificação, podendo promover a saponificação, reação que consome o catalisador para formação de subprodutos e reduz os rendimentos finais de éster.<sup>40,68</sup>

A literatura apresenta várias publicações tratando de esterificação com etanol, que apresentam valores de conversão distintos, como 98,04%;<sup>74</sup>, 80%<sup>63</sup> e 30~90%<sup>75</sup> cujos resultados em termos de rendimento não permitem que conclusões sejam retiradas sobre as melhores condições reacionais para a obtenção do maior rendimento. Tais divergências podem ser atribuídas ao fato de que o sistema é extremamente sensível a pequenas variações nas condições experimentais,<sup>57</sup> tais como concentrações do catalisador, relação óleo/álcool, % de água no álcool, pequenas flutuações na temperatura reacional, tipo de óleo de partida, etc. Tais variações afetam a separação das fases no final da reação, implicando em rendimentos diferentes. Ainda se encontram dados na literatura<sup>76</sup> que a velocidade de agitação também influencia nos rendimentos.

Kim et al. (2010) realizou transesterificações competitivas de óleo de soja com misturas de etanol/metanol utilizando metóxido de sódio como catalisador. Os resultados obtidos neste ensaio sugeriram que a reatividade do metóxido é maior do que a do etóxido. Ao longo da reação, a razão entre metanol e etanol diminui, havendo um discreto aumento na formação de EEAG ao longo do tempo da reação. Este aumento de EEAG pode ser atribuído à reação entre os EMAG e o etanol presentes no meio reacional, onde os EMAG se transformam em EEAG. Esta transformação se dá com o uso de um tempo maior de reação, pois num primeiro momento, pelo fato de o íon

metóxido ser mais reativo, há uma redução da concentração de metanol no equilíbrio reacional, e conseqüente aumento de concentração de etanol neste mesmo equilíbrio. A reação contrária (EEAG serem transformados em EMAG) também pode acontecer.<sup>16</sup>

O uso de sistemas mistos de etanol/metanol pode prover um ambiente reacional utilizando as melhores qualidades solventes do etanol e o melhor equilíbrio de conversão do metanol. A maior solubilidade do etanol pode promover uma maior transferência de massa no sistema reacional, e com o uso de metanol na mistura reacional pode-se tirar vantagem de sua facilidade em quebrar a emulsão entre os ésteres e AG, realizando uma purificação mais efetiva. Misturas de EMAG e EEAG apresentam boas propriedades lubrificantes, melhores que as dos ésteres isolados, fato que deve ser levado em consideração para outros usos do biodiesel, além do uso como combustível.

Se for possível baixar o uso do metanol na produção do biodiesel, sem aumento de tempo reacional, temperatura do processo e consumo de reagentes, haverá vantagem na produção, considerando a toxidez e fonte do metanol. Desta forma, se uma mistura de etanol/metanol for usada para a reação de transesterificação poder-se-ia tirar vantagem das melhores propriedades solventes do etanol bem como do desejado equilíbrio de conversão do metanol, reduzindo a dependência de fontes sintéticas de metanol. Somado a isto, ésteres obtidos de uma mistura de álcoois também podem atuar como um bom aditivo lubrificante do motor.<sup>15-18</sup>

## **2.7. FONTES DE TRIACILGLICERÍDEOS**

Os ácidos graxos dos triacilglicerídeos variam quanto à extensão da cadeia carbônica, ao número, orientação e posição das ligações duplas,<sup>41</sup> propriedades que dependem da matéria prima de partida (óleos vegetais, gorduras animais, resíduos de óleo de fritura e mais recentemente, microalgas e cianobactérias).

Entre os óleos vegetais, pode-se usar para a produção de biodiesel óleos comestíveis e não-comestíveis. O uso de óleos comestíveis tem gerado muita discussão, pois se acredita que exista a possibilidade do direcionamento da produção de óleos comestíveis para a produção de biocombustíveis, reduzindo a oferta de alimento e aumentando seu preço de mercado. Muitos pesquisadores, preocupados com esta possibilidade, têm estudado o uso de óleos não-comestíveis para a produção de biodiesel.<sup>20</sup>

Os óleos vegetais em geral, dependem do clima regional para a sua produção. Os países de clima temperado como o Canadá e países da Europa utilizam óleo de colza. Os EUA utilizam óleo de milho e soja; e países tropicais como a Indonésia utilizam o óleo de palma em larga escala. O óleo de soja é o mais produzido mundialmente e utilizado para a produção de biocombustíveis por diversos países, entre eles o Brasil.<sup>40</sup>

Entre os óleos comestíveis, figuram, além dos já acima citados, o óleo de coco, mostarda, gergelim, canola, girassol, arroz, babaçu, amendoim, abóbora, oliva, avelã e pistache. Dos óleos não-comestíveis, citam-se os óleos de pinhão-manso, karanja, mahua, cardo, algodão, jojoba, neem, terebintina, koroch e semente de seringueira. Além dos óleos, existem outras fontes não convencionais de obtenção de TAG para a produção de biodiesel, entre estes, temos o resíduo de óleo de fritura (ROF), sebo bovino, banha de porco, gordura de aves, óleo de peixe, microalgas, terpenos e óleo de resíduo plástico.<sup>10,20,40,59</sup>

Dados do Relatório dos Benefícios Ambientais da Produção e Uso do Biodiesel<sup>35</sup> demonstram que no Brasil, em 2012, o óleo de soja foi a principal matéria-prima utilizada na produção de biodiesel, participando com 75% do total. O sebo bovino teve participação de 17%, e outras matérias-primas de 8%, como ROF e óleos não-comestíveis. O governo federal, através do PNPB, incentiva a expansão do uso de matérias-primas como o sebo bovino e o ROF. No momento atual estima-se que cerca de 400 milhões de quilos de sebo bovino sejam destinados para a produção de biodiesel no Brasil.

No caso o ROF, os dados estimados são de que em 2013, tenham sido produzidos cerca de 40 milhões de litros de biodiesel a partir de ROF. O Programa Óleo Sustentável através de ações regionais, visa o incentivo do descarte correto do ROF para posterior utilização na produção de BD, e evita como contrapartida, o despejo incorreto de ROF no esgoto doméstico, minimizando os problemas de impermeabilização de leitos de rios e terrenos e de entupimento da rede coletora de esgotos.<sup>35</sup>

## **2.8. QUALIDADE DO BIODIESEL**

A Resolução ANP nº 14, de 11 de maio de 2012, determina os parâmetros legais de qualidade que o BD deve atender para viabilizar seu uso como combustível no Brasil. São eles: aspecto, massa específica a 20 °C, viscosidade cinemática a 40 °C, teor de água, contaminação total, ponto de fulgor, teor de ésteres, resíduo de carbono, cinzas sulfatadas, enxofre total, sódio e potássio, cálcio e magnésio, fósforo, corrosividade ao

cobre (3h a 50 °C), número de cetanas, glicerol livre, glicerol total, MAG, DAG, TAG, metanol e/ou etanol, índice de iodo e estabilidade a oxidação a 110 °C.<sup>77</sup>

A realização destes ensaios visa garantir a entrega ao consumidor de um produto de qualidade. Todos os parâmetros de qualidade são feitos pelo emprego de normas técnicas reconhecidas pela ABNT, ASTM, ISO e CEN. Os laboratórios que realizam estas análises devem ser cadastrados e vistoriados junto a ANP, visando a lisura dos resultados entregues aos produtores e consumidores.

### **3. PARTE EXPERIMENTAL**

#### **3.1. REAGENTES DE SÍNTESE**

Para o desenvolvimento da síntese do presente trabalho foram utilizados óleo de soja comercial refinado puro (Cocamar Cooperativa Agroindustrial, Maringá, Brasil), etanol (95,0% P.A., Synth, Diadema, Brasil), metanol (95-98% P.A., F. Maia, São Paulo, Brasil) KOH (98,1% P.A., Synth, Diadema, Brasil), H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (98% P.A., F. Maia, São Paulo, Brasil). Para a etapa de purificação, utilizou-se Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anidro (99,0% P.A., Nuclear, Diadema, Brasil). Como antioxidante foi utilizado Innodox 1131-FT (Vogler, São Bernardo do Campo, Brasil).

A escolha de óleo de soja para a realização deste trabalho se deu em função de já existirem trabalhos<sup>25,56,67</sup> utilizando o método TDSP modificado utilizando como matéria prima o óleo de soja. Com o uso do óleo de soja, podemos comparar os resultados obtidos usando mistura de etanol/metanol com os dos trabalhos citados, e melhor avaliar os resultados obtidos.

#### **3.2. PLANEJAMENTO DAS FRAÇÕES MOLARES**

O planejamento da fração molar de cada álcool na reação de esterificação foi o primeiro passo deste trabalho. Segundo os artigos de referencia<sup>25,56,67</sup> as melhores proporções molares para a reação de síntese utilizando o método TDSP modificado são as seguintes:

Utilizando etanol, temos a proporção de 1,0 mol de óleo para 10,0 mols de álcool. Ao se utilizar metanol, a proporção usada é de 1,0 mol de óleo para 5,0 mols de álcool. Ao partimos de uma mistura de etanol/metanol na proporção de 50:50, isto é, metade de mols de etanol e metade de etanol, teremos:



$$n_{\text{etanol}} = \frac{10}{2} = 5 \text{ mols} \quad (1)$$

$$n_{\text{metanol}} = \frac{5}{2} = 2,5 \text{ mols} \quad (2)$$

$$n_{\text{etanol}} + n_{\text{metanol}} = 5 + 2,5 = 7,5 \text{ mols} \quad (3)$$

Onde n = número de mols

Então para reagir 1,0 mol de óleo com uma mistura de etanol/metanol em proporção 50:50, são necessários 7,5 mols de mistura de alcoóis, de modo a garantir o excesso de álcool necessário para deslocar o equilíbrio da reação no sentido dos produtos. Como a proporção que queremos trabalhar inicialmente é de 50:50, metade da fração molar de cada álcool, chegamos a equação (4):

$$\frac{n_{\text{total}}}{2} = \frac{7,5}{2} = 3,75 \text{ mols} \quad (4)$$

Chegamos à conclusão de que para reagir 1,0 mol de óleo com uma mistura de etanol/metanol em proporção 50:50, são necessários 3,75 mols de cada álcool. A partir desta inferência, determinam-se as demais quantidades de cada álcool, conforme a Tabela I. De posse dos valores apresentados na Tabela I é possível traçar o gráfico da regressão linear da proporção de etanol/metanol da Figura 4, de onde obtém-se:

$$y = 0,05x + 5 \quad (5)$$

Onde

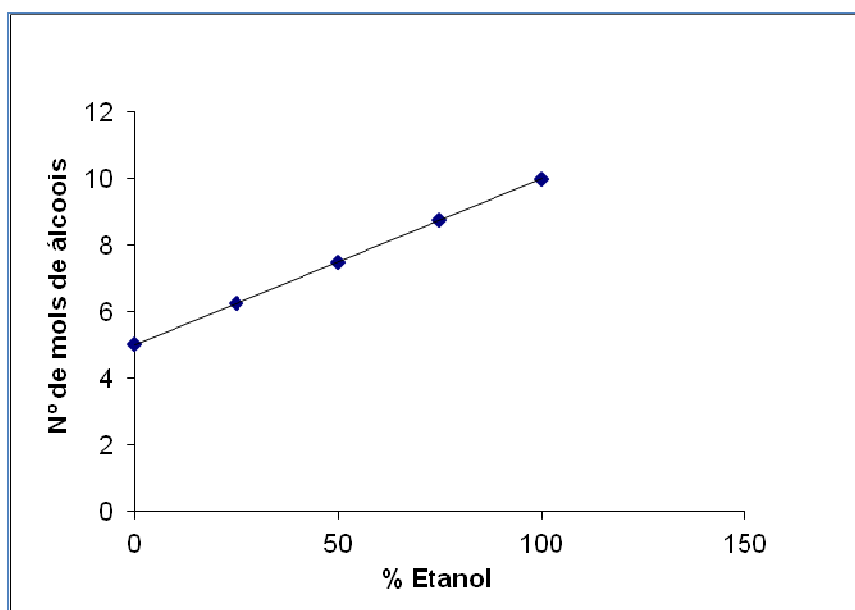
y = n° total de mols na mistura

x = n° de mols de etanol

A equação (5) permite calcular, a partir do n° total de mols de uma mistura de etanol/metanol, a quantidade de mols de etanol que será utilizada nesta mistura.

**Tabela I: Proporções de etanol e metanol para síntese de biodiesel.**

<i>% Etanol</i>	<i>% Metanol</i>	<i>Mols de óleo</i>	<i>Total de mols de álcoois</i>	<i>Mols Etanol</i>	<i>Mols Metanol</i>
0	100	1	5	0	5
25	75	1	6,25	1,56	4,69
50	50	1	7,5	3,75	3,75
75	25	1	8,75	6,56	2,19
90	10	1	9,5	8,55	0,95
100	0	1	10	10	0



**Figura 4:** Gráfico do cálculo de número de mols de etanol em função do percentual da mistura etanol/metanol segundo a equação  $y=0,05x + 5$ .

Por exemplo, ao se preparar uma partida de biodiesel utilizando uma mistura de etanol/metanol na proporção 90:10, pela equação (5), tenho que o número de mols de mistura de alcoóis necessário será de 9,5 mols. Desses 9,5 mols, 90% deles deverão ser de etanol (8,55 mols) e o restante (0,95 mols) deverá ser de metanol, para cada mol de óleo utilizado como matéria-prima.

### **3.3. ESTUDO DAS TEMPERATURAS**

Analisando as publicações<sup>25,56,67</sup> sobre o método TDSP modificado, observou-se que tanto para o uso de metanol quanto para o etanol, a temperatura indicada na primeira fase da reação não se altera, mas para a segunda fase da reação existem diferenças de temperatura conforme o álcool utilizado. Para a segunda fase da reação utilizando metanol a temperatura empregada é de 60°C, enquanto que para a reação utilizando etanol a temperatura empregada é de 80°C. Foram feitos testes utilizando três temperaturas distintas: 60, 70 e 80°C; a fim de avaliar inicialmente o grau de conversão de cada uma delas. De modo a remover a influência da quantidade de álcool utilizada, tomamos como referência uma mistura 50:50 v/v de etanol/metanol.

### **3.4. ESCOLHA DOS TEMPOS DE REAÇÃO**

Segundo os protocolos experimentais de síntese de biodiesel utilizando o TDSP modificado, existe uma diferença de tempo ao se utilizar etanol ou metanol. Segundo a literatura,<sup>25,67</sup> para o uso do metanol, a catálise alcalina se dá em um tempo de 40 minutos, e a catálise ácida em um tempo de 1 hora. No caso de uso de etanol, a catálise alcalina se dá em um tempo de 40 minutos, e a catálise ácida em um tempo de 2h30.

Numa transesterificação competitiva entre metanol e etanol, a formação de ésteres etílicos aumenta com o aumento do tempo de reação, devido o íon metóxido ser um ácido mais forte e melhor nucleófilo do que o íon etóxido.<sup>16</sup> Se utilizarmos o tempo menor, favorecemos a formação de ésteres metílicos, mas se aumentarmos o tempo de reação, a competitividade entre os íons se equivale e uma maior percentagem de ésteres etílicos, devido inclusive a interconversão de ésteres metílicos em ésteres etílicos. Então foi escolhido utilizar os tempos de reação da síntese iguais aos usados somente com etanol: 40 minutos para a primeira fase e 2h30min para a segunda fase.<sup>16,25,67</sup>

### **3.5. PROCESSO DE TRANSESTERIFICAÇÃO**

#### **3.5.1. REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO**

A reação de transesterificação foi realizada segundo Guzatto et al. (2012), partindo das condições otimizadas para a produção de biodiesel e segundo o seguinte procedimento para preparar biodiesel na proporção 50:50 etanol/metanol: pesar KOH (2,0 g) e dissolver em uma mistura etanol/metanol (22,4 mL de etanol e 15,5 mL de metanol) sob agitação e temperatura de 40 °C, a fim de permitir a formação do alcóxido que funciona como catalisador básico. Adicionar essa mistura ao óleo de soja comercial

(100 mL) pré-aquecido a 60-65 °C (razão molar óleo/etanol/metanol/catalisador 0,267:1:1:0,093) e manter sob agitação e refluxo por 40 minutos. Após, adicionar ao balão contendo a mistura reacional, lentamente e sob agitação, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (3,8 mL) e em seguida uma solução de etanol/metanol (11,2 mL de etanol e 7,8 mL de metanol) lavando bem as paredes do balão (fração molar etanol/metanol/catalisador adicionados 1:1:0,747); a fim de garantir o deslocamento do sentido do equilíbrio da reação para o sentido dos ésteres. Manter essa mistura reacional sob refluxo, aquecimento e agitação constante por 2h30min.<sup>67</sup>

### 3.5.2. PURIFICAÇÃO

Ao fim do tempo de reação, o balão reacional é removido banho-maria e refluxo e levado ao rotaevaporador, a fim de eliminar os resíduos de álcool que não reagiram. A mistura de álcoois recuperado neste procedimento foi preservada em frasco âmbar para posterior recuperação.

Após este procedimento, o conteúdo do balão reacional (biodiesel e glicerol), foi levado a um balão de separação onde foi deixado descansar por 15 minutos e após decantação, foram separadas as duas fases. A mistura reacional, nesta etapa, é formada por duas fases claramente distintas; fase inferior (glicerol e resíduos de K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) descartada como resíduo e a superior (biodiesel) reservada. A fase de biodiesel foi lavada com água purificada, procedimento que visa ajustar o pH do biodiesel, pela eliminação do ácido remanescente da fase de catálise ácida, bem como traços de etanol e metanol, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e quaisquer outras impurezas. Foram realizadas sucessivas lavagens até que a água de lavagem apresentasse pH semelhante ao da água purificada.

### 3.5.3. SECAGEM

A secagem do biodiesel foi realizada transferindo a mistura de ésteres e água do balão de separação para um copo de béquer. O copo de béquer e seu conteúdo foi levado a aquecimento de no máximo 110 °C, sob agitação constante, a fim de promover a quebra da emulsão formada com a água, e promover a evaporação da maior quantidade de água possível. Durante o procedimento de aquecimento, foi efetuada a secagem das paredes do copo de béquer com papel filtro, a fim de minimizar a condensação de água nas mesmas e minimizar o retorno da água condensada para o biodiesel. Após resfriamento a temperatura ambiente, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, foi adicionado ao biodiesel a fim de eliminar quaisquer resíduos de água bem como clarificá-lo, deixando-o em repouso por um período de 12 horas. Feito isto, foi filtrado e transferido para

frasco âmbar de armazenamento. A fim de aumentar o tempo de estabilidade de oxidação do biodiesel produzido, foi adicionado o antioxidante Innodox 1131-FT, constituído de terc-butil hidroquinona (TBHQ), na quantidade de aproximadamente de  $100 \text{ mg.kg}^{-1}$ .

Os procedimentos acima descritos foram realizados nas sínteses preliminares de biodiesel na proporção etanol/metanol 50:50 (BD5050), utilizando as temperaturas de 60, 70 e 80 °C. Após o teste das temperaturas, foram feitas sínteses de biodiesel nas proporções etanol/metanol de 50:50 (BD5050), 75:25 (BD7525) e 90:10 (BD9010) na melhor temperatura de trabalho determinada, de forma a avaliar o grau de conversão e os parâmetros de qualidade do biodiesel obtido. Como um dos objetivos deste trabalho era otimizar o método utilizando mistura de álcoois, e reduzir a utilização de metanol, foi abandonado o estudo da proporção etanol/metanol 25:75 proposta na apresentação do projeto, e adicionando a proporção etanol/metanol 90:10.

### **3.6. DETERMINAÇÃO DO GRAU DE CONVERSÃO POR $^1\text{HRMN}$**

Para avaliar em um primeiro momento, o grau de conversão dos TAG em biodiesel, e verificar se a transesterificação ocorreu seguindo as proporções dos álcoois de partida foi utilizada a técnica de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio ( $^1\text{HRMN}$ ). Essa técnica é amplamente utilizada na literatura.<sup>25,67,78-81</sup> Além de rápida, permite análise de pequenas quantidades de amostra, sem tratamento prévio, não exigindo derivatização e sem destruição da mesma – risco presente nos métodos cromatográficos – além de se obter todos os dados necessários para verificar a conversão dos TAG em ésteres em um único espectro.

Para a realização da análise, foram pesado aproximadamente 15,0 mg de amostra (BD) no tubo de  $^1\text{HRMN}$ , e solubilizado em clorofórmio deuterado (99,8% D, Cambridge Isotope Laboratories, Andover/MA, USA). Todas as análises de  $^1\text{HRMN}$  foram realizadas em um aparelho Varian Inova 300MHz.

O cálculo da conversão de óleo em biodiesel é feito com o uso da equação (6), que indica a conversão total de ésteres etílicos, relacionando os valores de integração de  $^1\text{HRMN}$  para os hidrogênios do  $-\text{CH}_2$  do éster etílico (EE- $\text{CH}_2$ , em 4,15ppm) com os hidrogênios do  $-\text{CH}_2$  contíguos a carbonila ( $\alpha\text{-CH}_2$  em 2,3ppm).

$$C_{EE} = \left( \frac{I_{EE-CH_2}/2}{I_{\alpha-CH_2}/2} \right) \quad (6)$$

Onde:

$C_{EE}$  = conversão de TAG em EEAG,

$I_{EE-CH_2}$  = valor da integral do sinal de ressonância do éster etílico em 4,15 ppm,

$I_{\alpha-CH_2}$  = valor da integral do sinal de ressonância do grupo metileno contíguo a carbonila em 2,3 ppm

2 = fator de normalização referente a dois átomos de hidrogênio.

Para a obtenção da conversão em ésteres metílicos, tomou-se novamente como base o sinal correspondente aos hidrogênios contíguos a carbonila ( $\alpha-CH_2$ ) e o sinal que aparece em 3,6 ppm, que corresponde aos hidrogênios do grupo éster metílico ( $-COOCH_3$ ), usando a equação (7).

$$C_{EM} = \left( \frac{I_{EM}/3}{I_{\alpha-CH_2}/2} \right) \quad (7)$$

Onde:

$C_{ME}$  = conversão de TAG em EMAG,

$I_{ME}$  = valor da integral do sinal de ressonância do éster metílico em 3,6 ppm,

3 = fator de normalização para os hidrogênios metílicos ( $-OCH_3$ )

2 = fator de normalização do grupo metileno vizinho a carbonila que tem dois átomos de hidrogênio.

Para obter-se a conversão total dos triacilglicerídeos em etil e ésteres metílicos e etílicos, procede-se uma soma simples dos graus de conversão acima calculados:

$$C_{EME} = C_{EE} + C_{EM} \quad (8)$$

Onde:

$C_{EME}$  = conversão de TAG em etil e ésteres metílicos e etílicos.

### 3.7. DETERMINAÇÃO DO TEOR DE ÉSTERES POR GC-FID

A determinação do teor de ésteres metílicos e etílicos presentes no biodiesel se deu pela utilização da norma ABNT NBR 15764:2012, que estabelece o método para

determinação da concentração total de ésteres em biodiesel por cromatografia à gás e padronização externa.<sup>82</sup>

A quantificação foi realizada pela confecção de uma curva analítica com uso do padrão de estearato de metila (C18), utilizando um cromatógrafo a gás (CG) Shimadzu, modelo GC 2010, equipado com detector de ionização em chama (FID), injetor PTV (do inglês *programed temperature vaporization*), coluna capilar 30 m x 0,32 mm x 0,1µm, de fase DB-5HT (5% de fenil-metilpolisiloxano e 95% de dimetilpolisiloxano) da Agilent. As condições de injeção foram as seguintes: forno a 50 °C por 1 minuto, seguido de taxa de aquecimento de 15 °C/min. até 180 °C, taxa de aquecimento de 7 °C/min. até 230 °C e 20 °C/min. até 380 °C mantido por 10 minutos. Gás de arraste: hélio a 30 mL/min. Detector a 380 °C e injetor com a seguinte programação: temperatura inicial de 60 °C, mantida por 1min, seguido de aquecimento de 20 °C/min. até 380 °C, e mantido nesta temperatura por 10min. Volume de injeção de 0,5 µL.

A curva de calibração utilizou como reagentes: padrão de estearato de metila 99% (Sigma-Aldrich, São Paulo, Brasil); etanol 95.0% P.A. (Synth, Diadema, Brasil) e clorofórmio P.A. ACS, ISO (Merck, Darmstadt, Alemanha). Foram confeccionadas soluções-padrão de 1% m/m, 20% m/m, 40% m/m, 70% m/m e 90% m/m da seguinte forma: em um frasco de 10 mL de capacidade, adicionamos a massa de padrão e completando-se com etanol até 100 mg conforme a Tabela II, anotando as massas. Adicionamos 15,0 g de clorofórmio a cada solução padrão. Após homogeneização, uma alíquota de ~1,0 mL foi transferida para os vials, para injeção no cromatógrafo. Dos cromatogramas obtidos para os padrões foi possível integrar a área obtida e correlacionar estes valores, obtendo a equação da reta para a obtenção do teor de ésteres e o coeficiente de determinação. Cada padrão foi injetado por três vezes, assim como as amostras.

A preparação das amostras se deu pela pesagem de aproximadamente 100 mg de biodiesel, aos quais adicionamos 15,0 g de clorofórmio. Após a homogeneização, foram transferidas alíquotas de 1 mL para os vials e posterior injeção no cromatógrafo. Através do gráfico “Área do éster vs. Concentração das soluções padrão” foram calculados os coeficientes angular e linear da curva. De posse destes dados, foi possível calcular a percentagem de ésteres nas amostras obtidas de BD. A limpeza entre a injeção de cada duas amostras foi realizada pela injeção de clorofórmio no cromatógrafo, nas mesmas condições da análise. A determinação do intervalo de

integração dos picos foi feita por comparação com um padrão NLEA FAME Mix 35078, Restek, em solução 12 mg.L<sup>-1</sup>, injetado nas mesmas condições de análise.

**Tabela II: Massas de padrão e solvente utilizadas na confecção da curva-padrão de ésteres.**

Concentração (%)	Massa do padrão C18 (g)	Massa de etanol (g)
1	0,001	0,099
20	0,020	0,080
40	0,040	0,060
70	0,070	0,030
90	0,090	0,010

### 3.8. IDENTIFICAÇÃO DOS ÉSTERES POR GC-MS

Para a identificação qualitativa dos EMAG e EEAG obtidos neste trabalho, foi utilizado um CG Perkin Elmer modelo Clarus 500, equipado com um detector de massas Perkin Elmer modelo Clarus 500. A coluna utilizada foi uma Restek Rt-2560 (biscianopropil polisiloxano), de dimensões 100 m X 0,25 mm X 0,2 µm. O gás de arraste utilizado foi hélio à fluxo constante de 30 mL/min.

As condições de análise foram as seguintes: forno a 100 °C por 4 minutos, seguido de aquecimento de 3 °C por minuto até 240 °C, mantido nesta temperatura por 20 minutos. Injeção de 1,0 µL de amostra no modo *splitless* por 1 minuto.

Foram analisadas amostras de BD5050, BD7525 e BD9010, e de BD100 etílico e metílico, obtidos a partir da mesma matéria prima. As amostras de ésteres analisadas foram preparadas pesando aproximadamente 50 mg de amostra diretamente nos vials de análise, adição de 1,0 mL de n-heptano, seguido de homogeneização. Um padrão de mistura de ésteres metílicos, NLEA FAME Mix 35078 da Restek, na concentração de 12 mg.L<sup>-1</sup>, foi utilizado para a identificação dos ésteres, através da comparação dos tempos de retenção e espectros de massas.

### 3.9. TEOR DE GLICERÍDEOS POR GC-FID

Os teores de TAG, DAG, MAG, Glicerol livre e Glicerol Total, foram determinados usando a técnica ASTM D6584, que trata da determinação de glicerídeos de B100 via Cromatografia a Gás com Detector de Ionização em Chama (FID). Nesse método as amostras são analisadas por Cromatografia a Gás após sililação com N-metil-



N-trimetilsiltrifluoroacetamida (MSTFA) e calibração pelo uso de dois padrões internos (tricaprina e butanotriol) e quatro materiais de referência. Os MAG, DAG e TAG são determinados por comparação com padrões de monooleína, dioleína e trioleína respectivamente.<sup>83</sup>

Os reagentes utilizados nesta técnica foram: padrão de Glicerina 500 µg/L em piridina (Sigma-Aldrich, São Paulo, Brasil); 1-mono[cis-9-octadecenoil]-racglycerol (padrão de monooleína) 5000 µg/mL em piridina (Supelco, Bellefonte, USA); 1,3-di[cis-octadecenoil] glicerol (padrão de dioleína) 5000 µg/mL em piridina (Sigma-Aldrich, São Paulo, Brasil); 1,2,3-tri [cis-octadecenoil] glicerol (padrão de trioleína) 5000 µg/mL em piridina (Supelco, Bellefonte, USA); (s)-(-)-1,2,4-butanotriol (padrão interno 1) 1,03 µg/µL em piridina (Fluka/Sigma-Aldrich, St. Louis, USA); 1,2,3-tridecanolilglicerol (tricaprina – padrão interno 2) 8000 µg/mL em piridina (Sigma-Aldrich, São Paulo, Brasil); N-metil-N-(trimetilsilil) trifluoroacetamida (MTSFA – agente derivatizante) grau reagente (Fluka/Sigma-Aldrich, St. Louis, USA); n-heptano P.A. (Synth, Diadema, Brasil).

As curvas padrão de glicerol, MAG, DAG e TAG foram preparadas utilizando vials de 10 mL e micro seringas de 100 e 250 µL de capacidade. Foram confeccionados cinco níveis de padrão, e em cada nível foram adicionadas diferentes quantidades de cada padrão, conforme a Tabela III. Também foram adicionados os padrões internos de Butanotriol (1,03 µg/µL) para o Glicerol e Tricaprina (8000 µg/mL) para os demais glicerídeos, sempre na mesma quantidade, para a quantificação por padronização interna. Após a adição de todos os padrões, adicionou-se 100 µL do agente derivatizante MTSFA. Os vials foram homogeneizados e deixados em repouso por 15 minutos, à temperatura ambiente. Transcorrido este tempo, foram adicionados 8,0 mL de n-heptano aos vials, que foram novamente homogeneizados, e de cada um foi transferida uma alíquota de 1,0 mL para os vials de análise, e imediatamente levados ao cromatógrafo, visto que após a derivatização os padrões e amostras degradam em 48 horas.

As amostras foram tratadas da forma descrita a seguir: em vials de 10 mL, pesamos 100 mg de amostra, anotando os valores das respectivas massas. Utilizando micro seringas, adicionou-se 100 µL de cada um dos padrões internos de Butanotriol e Tricaprina, e 100 µL do agente derivatizante MTSFA. Os vials foram homogeneizados e deixados em repouso por 15 minutos a temperatura ambiente. Após este tempo, foram

adicionados 8,0 mL de n-heptano aos vials, que novamente foram homogeneizados. Retiramos uma alíquota de 1,0 mL, que foi transferida para o vial de análise e analisada no cromatógrafo. No intervalo de injeção de cada amostra, foi injetado n-hexano nas condições de corrida por duas vezes, a fim de eliminar resíduos de gliceróis e ésteres da coluna.

As condições de injeção do cromatógrafo foram as seguintes: forno com programação de temperatura inicial de 50 °C por 1 minuto, seguido de aquecimento de 15 °C/min. até 180 °C, após 7 °C/min. até 230 °C, e 30 °C/min. até 380 °C, mantido nesta última condição por 10 minutos. Detector FID mantido a 380 °C. Gás de arraste hélio no fluxo de 30 mL/min. Injetor PTV com programação de temperatura inicial de 60 °C por 1 min., seguido de aquecimento em taxa de 20 °C/min. até 380 °C, mantido nesta temperatura por 10 min. O volume de injeção foi de 1 µL.

**Tabela III: Volumes das soluções-padrão para confecção das curvas de calibração.**

Solução padrão	Volume de solução padrão nos níveis				
	1	2	3	4	5
<b>Solução estoque de glicerina (500µg/L)</b>	10 µL	30 µL	50 µL	70 µL	100 µL
<b>Solução estoque de monooleína (5000µg/mL)</b>	20 µL	50 µL	100 µL	150 µL	200 µL
<b>Solução estoque de dioleína (5000µg/mL)</b>	10 µL	20 µL	40 µL	70 µL	100 µL
<b>Solução estoque de trioleína (5000µg/mL)</b>	10 µL	20 µL	40 µL	70 µL	100 µL
<b>Solução estoque de Butanotriol (1,03µg/µL)</b>	100 µL	100 µL	100 µL	100 µL	100 µL
<b>Solução estoque de Tricaprina (8000µg/mL)</b>	100 µL	100 µL	100 µL	100 µL	100 µL

O cálculo das curvas de calibração se deu da seguinte forma: para cada padrão utilizado, foram determinadas uma razão de resposta ( $r_{spi}$ ) e uma razão de quantidades ( $a_{mti}$ ), dadas pelas fórmulas (9) e (10):

$$r_{spi} = \frac{A_i}{A_s} \quad (9)$$

$$a_{mti} = \frac{W_i}{W_s} \quad (10)$$

Onde:

$A_e$ : área do padrão externo,

$A_i$ : área do padrão interno,

$W_e$ : massa do padrão externo,

$W_i$ : massa do padrão interno,

Cada curva de calibração foi determinada plotando as razões de resposta ( $r_{spi}$ ) no eixo das ordenadas, versus as razões de quantidades ( $a_{mti}$ ) no eixo das abscissas. Para cada componente, a função de calibração e a razão de resposta foram calculadas na forma da equação (11):

$$\frac{A_x}{A_{is}} = \left[ a_x \frac{W_x}{W_{is}} \right] + b_x \quad (11)$$

Onde:

$A_x$ : área do pico do padrão externo,

$A_{is}$ : área do pico do padrão interno,

$a_x$ : inclinação da função de calibração,

$W_x$ : massa do padrão externo, em mg,

$W_{is}$ : massa do padrão interno, em mg,

$b_x$ : ponto de interceptação da função de calibração.

Para o cálculo do glicerol livre, aplica-se a equação (12):

$$G = \left[ \frac{W_{is1}}{a_g} \right] \times \left( \left[ \frac{A_g}{A_{is}} \right] - b_g \right) \times \left[ \frac{100}{W} \right] \quad (12)$$

Onde:

$G$ : percentagem em massa de glicerina na amostra;

$W_{is1}$ : massa do padrão interno 1 em mg;

$a_g$ : inclinação da função de calibração;

$A_g$ : área do pico de glicerina;

$A_{is}$ : área do pico do padrão interno 1;

$b_g$ : ponto de interceptação da função de calibração;

W: massa da amostra em mg.

E para o cálculo dos MAG, DAG e TAG, utilizou-se a equação (13):

$$Gl_j = \left[ \frac{W_{is_2}}{a_g} \right] \times \left( \left[ \frac{A_{gl_j}}{A_{is_2}} \right] - b_{0_1} \right) \times \left[ \frac{100}{W} \right] \quad (13)$$

Onde:

$Gl_j$ : percentagem em massa dos glicerídeos individuais na amostra;

$W_{is_2}$ : massa do padrão interno 2 em mg;

$a_{01}$ : inclinação da função de calibração para MAG, DAG ou TAG;

$A_{gl_j}$ : área do pico do glicerídeo individual;

$A_{is_2}$ : área do pico do padrão interno 2;

$b_{01}$ : ponto de interceptação da função de calibração para MAG, DAG ou TAG;

W: massa da amostra em mg.

O teor de gliceróis total é dado por (14):

$$\text{Glicerínóis totais} = \text{Glicerol livre} + \text{Glicerina ligada} \quad (14)$$

Onde:

Glicerol livre: glicerina determinada na equação (12);

Glicerina ligada: determinado pela equação (13)

$$\text{Glicerina ligada} = \sum(Gl_M, Gl_D, Gl_T) \quad (15)$$

Onde:

$$Gl_M = 0,2591 \times \sum \%MAG \quad (16)$$

$$Gl_D = 0,1488 \times \sum \%DAG \quad (17)$$

$$Gl_T = 0,1044 \times \sum \%TAG \quad (18)$$

Onde:

%MAG: percentagem em massa de MAG na amostra, determinado pela equação (13);

%DAG: percentagem em massa de DAG na amostra, determinado pela equação (13);

%TAG: percentagem em massa de TAG na amostra, determinado pela equação (13).

Os coeficientes das equações (16), (17) e (18) são constantes relacionadas à contribuição individual das moléculas de glicerol no conteúdo de glicerol ligado.<sup>84</sup> Os valores das constantes são obtidos dividindo-se a massa molar de uma molécula de glicerol ( $C_3H_8O_3$ ) pelas massas molares dos TAG ( $C_{57}H_{98}O_6$ ), DAG ( $C_{39}H_{68}O_5$ ) e MAG ( $C_{21}H_{38}O_4$ ). O éster de ácido graxo levado em consideração para esta inferência foi o C18:2, por ser o que se encontra na maior proporção no BD formado a partir de óleo de soja.<sup>85,86</sup>

### 3.10. RENDIMENTO EM MASSA

O rendimento em massas foi determinado pela técnica de  $^1\text{HRMN}$ . Para o cálculo do rendimento em percentagem de massa ( $\alpha$ ), relaciona-se o número de mols de produto (biodiesel obtido) com o de reagentes (óleo de soja) em comparação com o rendimento estequiométrico, onde 1 mol de óleo resulta em 3 mols de éster, e levando em consideração o grau de conversão de etil e ésteres metílicos (CEME) obtidos por  $^1\text{HRMN}$ . Utilizou-se para este fim, a massa inicial de óleo utilizado e a massa final de biodiesel obtido, por meio de pesagem em balança analítica. Com estes valores, é possível calcular o número de mols de óleo, conforme as equações (19) e (20).

$$n_{\text{óleo}} = \frac{m_{\text{óleo}}}{M_{\text{óleo}}} \quad (19)$$

$$n_{\text{BD}} = \frac{m_{\text{BD}}}{M_{\text{BD}}} \quad (20)$$

Onde:

$n_{\text{óleo}}$  = n° de mols de óleo de soja;

$m_{\text{óleo}}$  = massa de óleo;

$M_{\text{óleo}}$  = massa molar média do óleo de soja;

$n_{\text{BD}}$  = n° de mols de BD;

$m_{BD}$  = massa de BD;

$M_{BD}$  = massa molar do BD.

O ministério da Agricultura, do Abastecimento e da Reforma Agrária determina a composição média do óleo de soja comercializado no Brasil, com o qual se pode obter o valor da massa molar do óleo de soja utilizado na reação de transesterificação os quais estão apresentados na Tabela IV.<sup>87,88</sup> Como o biodiesel obtido é uma mistura de ésteres etílico e metílico, a equação para o cálculo do número de mols de biodiesel obtido foi modificada de modo a levar em consideração a proporção estimada de mols de biodiesel etílico e de biodiesel metílico, como mostrado na equação (21).

$$n_{BD} = \frac{m_{BD}}{(M_{EEAG} \times x) + (M_{EMAG} \times y)} \quad (21)$$

Onde:

$M_{EEAG}$  = massa molar do EEAG;

$M_{EMAG}$  = massa molar do EMAG;

x = proporção estimada percentual de EEAG (percentagem de BD etílico);

y = proporção estimada percentual de EMAG (percentagem de BD metílico);

Visto isso, podemos chegar à equação para obtermos o rendimento percentual em massa<sup>25,56</sup> na equação (22):

$$\alpha = 100 \left( \frac{n_{BD} / \text{Moles}}{3/1} \right) \quad (22)$$

Onde:

$C_{EME}$ : grau de conversão de ésteres metílicos e etílicos, obtido na equação (8).

**Tabela IV: Massas molares do óleo de soja, EMAG e EEAG.**

<i>Substância</i>	<i>Massa Molar (g/mol)</i>
Óleo de soja	871,1
EEAG (biodiesel etílico)	308,5
EMAG (biodiesel metílico)	294,5

### 3.11. OUTRAS ANÁLISES DOS DE PARÂMETROS DE QUALIDADE DO BIODIESEL

As análises de parâmetros de qualidade, massa específica a 20 °C, viscosidade cinemática a 40 °C, teor de água, ponto de fulgor, resíduo de carbono, enxofre total, sódio e potássio, cálcio e magnésio, corrosividade ao cobre (3h a 50 °C), quantidade de metanol e/ou etanol, índice de iodo e estabilidade a oxidação a 110 °C, foram realizadas pelos laboratórios do Centro de Combustíveis, Biocombustíveis, Lubrificantes e Óleos da UFRGS (CECOM), segundo s normas oficiais, nacionais e internacionais, estabelecidas para ensaios em biodiesel, conforme descrito na Tabela V.

**Tabela V: Unidades, limites e métodos dos parâmetros a serem analisados no BD, determinados pela ANP.**

Característica	Unidade	Limite	Método		
			ABNT NBR	ASTM D	EN/ISO
Aspecto	-	LII (1)	-	-	-
Cálcio + Magnésio, máx.	mg.kg <sup>-1</sup>	5	15553 15556	-	EN 14538
Corrosividade ao cobre, 3h a 50 °C, máx.	-	1	14359	130	EN ISO 2160
Diacilglicerol, max.	% massa	0,20	15342 (4) 15344 15908	6584 (4)	EN 14105 (4)
Enxofre total, máx.	mg.kg-1	10	15867	5453	EN ISO 20846 EN ISO 20884
Estabilidade à oxidação a 110°C, mín. (5)	H	6	-	-	EN 14112 EN 15751 (4)
Estabilidade à oxidação a 110°C, mín. (5)	H	6	-	-	EN 14112 EN 15751 (4)

Continuação da Tabela V: Unidades, limites e métodos dos parâmetros a serem analisados no BD, determinados pela ANP.

Característica	Unidade	Limite	Método		
			ABNT NBR	ASTM D	EN/ISSO
Glicerol livre, máx.	% massa	0,02	15341 (4) 15771	6584 (4) -	EN 14105 (4)
			-		EN 14106 (4)
Glicerol total, máx. (5)	% massa	0,25	15344 15908	6584 (4) -	EN 14105 (4)
Índice de acidez, máx.	mg KOH/g	0,50	14448	664	EN 14104 (4)
			-	-	
Índice de Iodo	g/100g	Anotar	-	-	EN 14111 (4)
Massa específica a 20° C	kg/m <sup>3</sup>	850 a 900	7148 14065	1298 4052	EN ISO 3675
					-
					EN ISO 12185
Metanol e/ou Etanol, máx.	% massa	0,20	15343	-	EN 14110 (4)
Monoacilglicerol, máx.	% massa	0,80	15342 (4) 15344 15908	6584 (4)	EN 14105 (4)
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx.	°C	de nov. a mar.: 14 abril e out.: 10 de maio a ago.: 5	14747	6371	EN 116
Ponto de fulgor, mín. (2)	°C	100,0	14598	93	EN ISO 3679
Resíduo de carbono, máx. (3)	% massa	0,050	15586	4530	-
Sódio + Potássio, máx.	mg.kg-1	5	15554 15555 15553 15556	-	EN 14108 EN 14109 EN 14538



Continuação da Tabela V: Unidades, limites e métodos dos parâmetros a serem analisados no BD, determinados pela ANP.

Característica	Unidade	Limite	Método		
			ABNT NBR	ASTM D	EN/ISO
Teor de água, máx.	mg.kg <sup>-1</sup>	200	-	6304	EN ISO 12937
Teor de éster, mín.	% massa	96,5	15764	-	EN 14103
Triacilglicerol, máx.	% massa	0,20	15342 (4) 15344 15908	6584 (4)	EN 14105 (4)
Viscosidade Cinemática a 40°C	mm <sup>2</sup> /s	3,0 a 6,0	10441	445	EN ISO 3104

Nota:

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

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

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

(4) Os métodos referenciados demandam validação para os materiais graxos não previstos no método e rota de produção etílica.

(5) Poderá ser determinado pelos métodos ABNT NBR 15908, ABNT NBR 15344, ASTM D6584 ou EN14105, sendo aplicável o limite de 0,25% em massa. Para biodiesel oriundo de material graxo predominantemente láurico, deve ser utilizado método ABNT NBR 15908 ou ABNT NBR 15344, sendo aplicável o limite de 0,30% em massa.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1. GRAU DE CONVERSÃO PARA ÉSTERES POR <sup>1</sup>HRMN

Primeiramente, a avaliação do grau de conversão para ésteres etílicos e metílicos (C<sub>EME</sub>) na reação de transesterificação, foi realizada a partir dos espectros de <sup>1</sup>HRMN, tomando-se como base o sinal em forma de multiplete que corresponde aos hidrogênios do grupo metileno contíguos a carbonila do éster ( $\alpha$ -CH<sub>2</sub>) identificados como “C” na Figura 5. Esse sinal corresponde a dois hidrogênios e aparece isolado em 2,3 ppm, não se sobrepondo a outros sinais correspondentes a outros hidrogênios da molécula. O deslocamento desse sinal está dentro do previsto para o metileno ligado à carbonila ( $\alpha$ -CH<sub>2</sub>), que se situa 2,2 e 2,4 ppm. Este sinal está presente em todas as moléculas derivadas de TAG, incluindo neste montante os ésteres formados, TAG que não reagiu, DAG e MAG, sabões e quaisquer outras espécies de cadeia longa que podem se formar durante a transesterificação.<sup>25,56,89</sup>

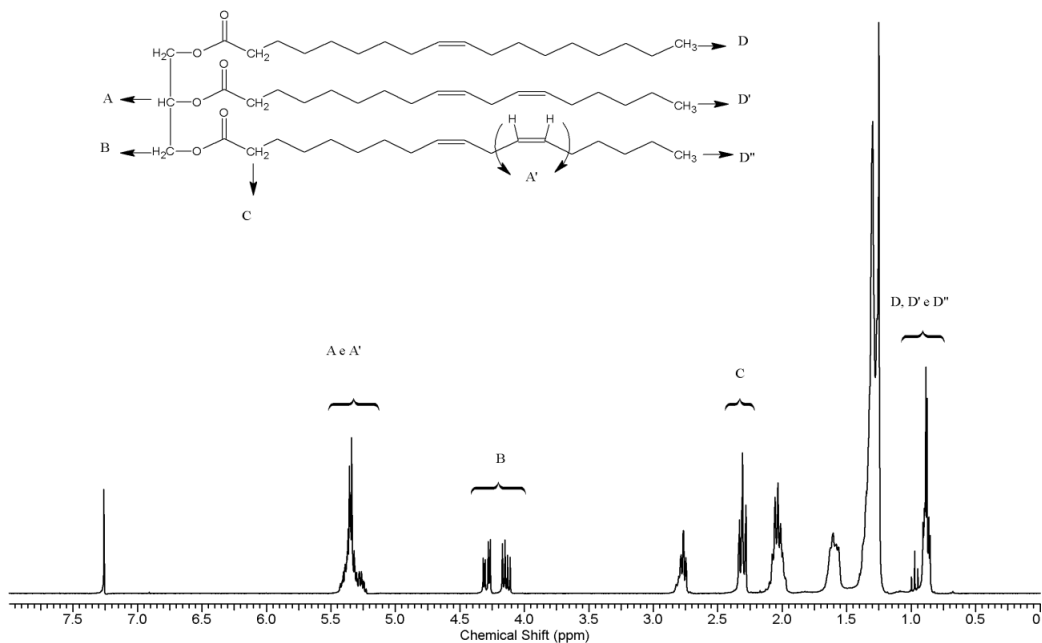
A Figura 5 apresenta o espectro de  $^1\text{HRMN}$  do óleo de soja utilizado como matéria prima na reação de transesterificação. Pode-se observar nessa figura um sinal na forma de dois quartetos com deslocamento entre 4,1 e 4,3 ppm, identificados como B, correspondentes aos quatro hidrogênios terminais da sequência glicérica ( $-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-$ ), e o hidrogênio do carbono terciário da sequência glicérica, identificado como A. também se observa um multipletto sobreposto com os sinais correspondentes aos hidrogênios dos carbonos das duplas ligações, identificados como A', em 5,2 ppm.

As Figuras 6, 7, 8, 9 e 10 correspondem aos espectros de  $^1\text{HRMN}$  dos biodieseis obtidos pela reação de transesterificação usando o método TDSP modificado em diferentes temperaturas e/ou proporções de etanol/metanol. Como pode ser observado, nos espectros não há detecção dos sinais característicos da sequência glicérica entre 4,1 e 4,3 ppm (dois quartetos). No entanto, há o aparecimento de um sinal em forma de quarteto em 4,1 ppm, correspondente aos dois hidrogênios do  $-\text{CH}_2$  do EEAG (B). O sinal do  $\text{CH}_3$  (E) do EEAG formado se encontra em aproximadamente 1,2 ppm, e se sobrepõe a outros sinais de hidrogênios internos da cadeia carbônica, o que dificulta seu uso na quantificação da conversão, por isso, se usa o sinal correspondente ao  $\text{CH}_2$  (C) para a quantificação. Observa-se, também, o aparecimento de um singletto em 3,6 ppm (D), que corresponde aos três hidrogênios do EMAG formado. Quando ocorre o aparecimento de sinais de baixa intensidade na região entre 4,1 e 4,3 ppm, os mesmos indicam que a reação não ocorreu de forma satisfatória, indicando que há resíduos de TAG, DAG e MAG que não reagiram.<sup>25,89,90</sup>

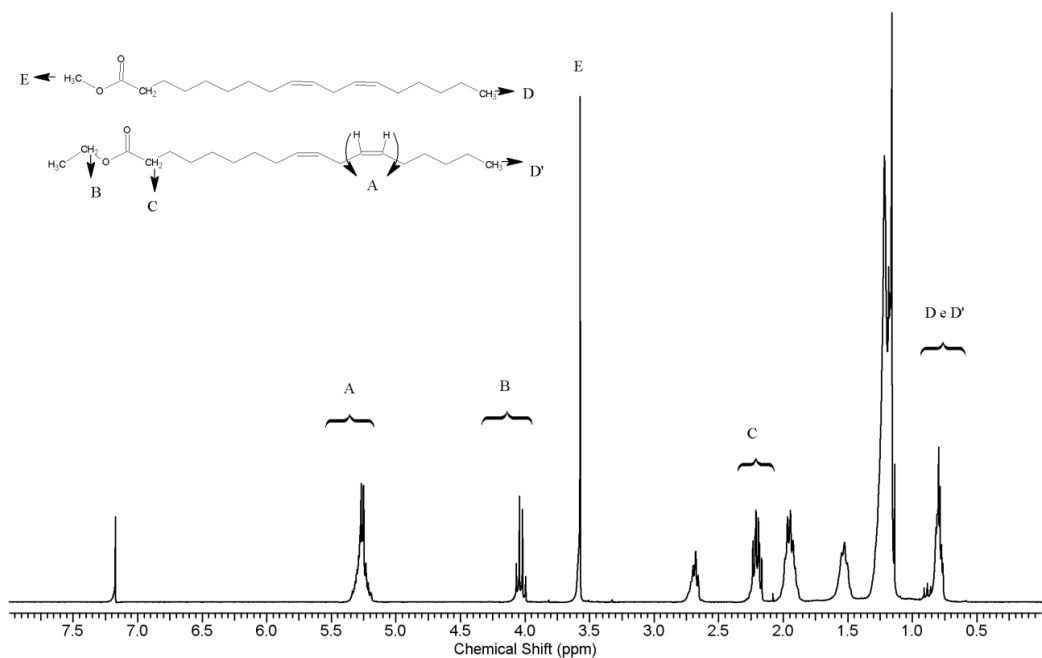
Nas Figuras 6, 7 e 8, em que foi utilizada a mesma proporção de etanol e metanol com variação da temperatura de reação pode-se observar, nos três espectros, que não houve variação significativa do conjunto de sinais obtidos, e tanto os sinais do EEAG (B) como o do EMAG (E) estão bem caracterizados e claros, não havendo sobreposição entre eles. Os sinais podem ser integrados sem dificuldades, obtendo-se o grau de conversão de EEAG e EMAG com facilidade, mesmo tratando-se de uma mistura.

Nas Figuras 9 e 10, onde a proporção de metanol usada na síntese foi menor do experimento (25% e 10%, respectivamente), observa-se nitidamente a redução do tamanho do sinal singletto em 3,6 ppm, denotando a menor quantidade de EMAG formado, e demonstrando que a síntese ocorreu da forma esperada, e também que é possível diferenciar claramente no espectro de  $^1\text{HRMN}$  os sinais de EEAG (B) e EMAG

(E), mesmo quando em proporções diferentes, pois as posições dos deslocamentos químicos não se alteram e nem se sobrepõem. O mesmo ocorre para o sinal do EEAG, porém de uma forma mais atenuada, conforme observado nos dados da integração deste sinal.



**Figura 5: Espectro de  $^1\text{HRMN}$  do óleo de soja utilizado como matéria-prima na reação de transesterificação.**



**Figura 6: Espectro de  $^1\text{HRMN}$  obtido do BD5050 a  $80\text{ }^\circ\text{C}$ .**

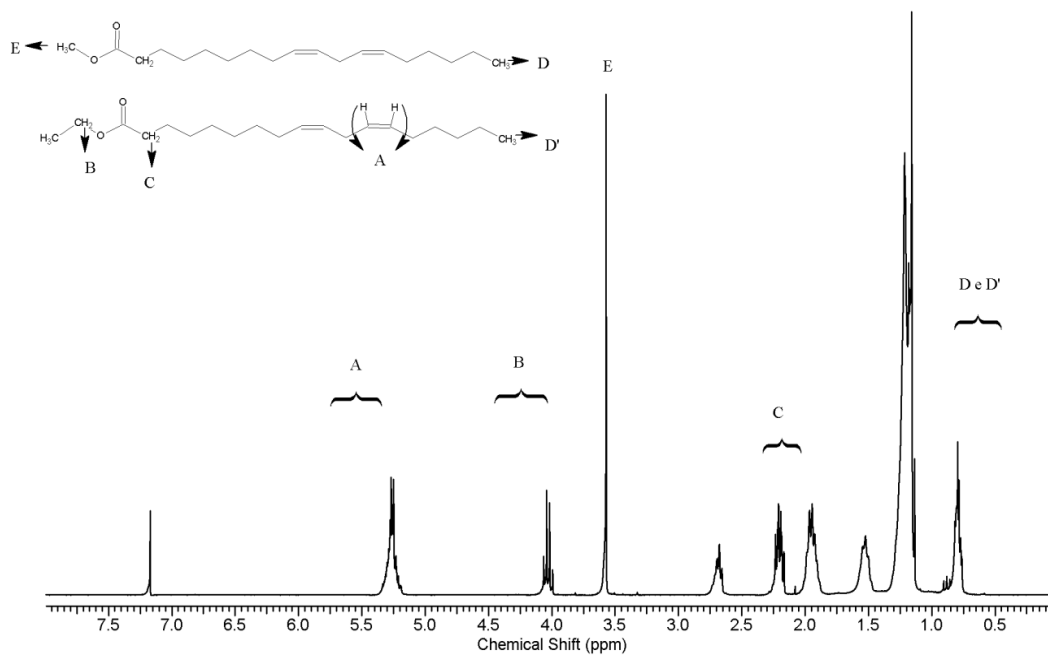


Figura 7: Espectro de  $^1\text{HRMN}$  obtido de BD5050 a  $70\text{ }^\circ\text{C}$ .

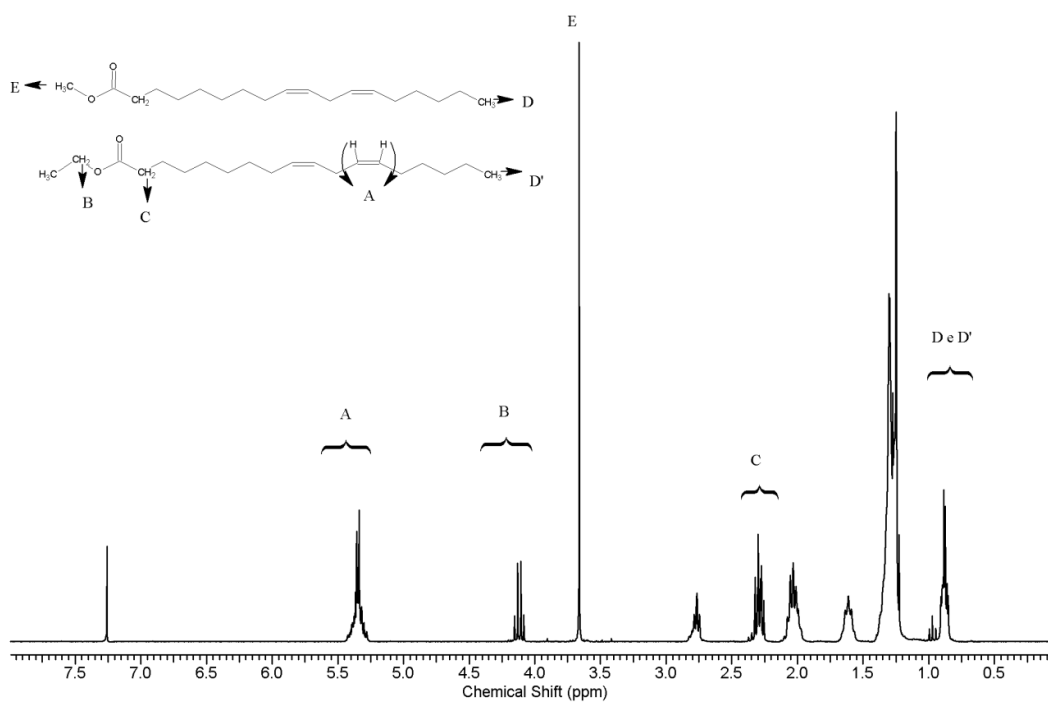


Figura 8: Espectro de  $^1\text{HRMN}$  obtido de BD5050 a  $60\text{ }^\circ\text{C}$ .

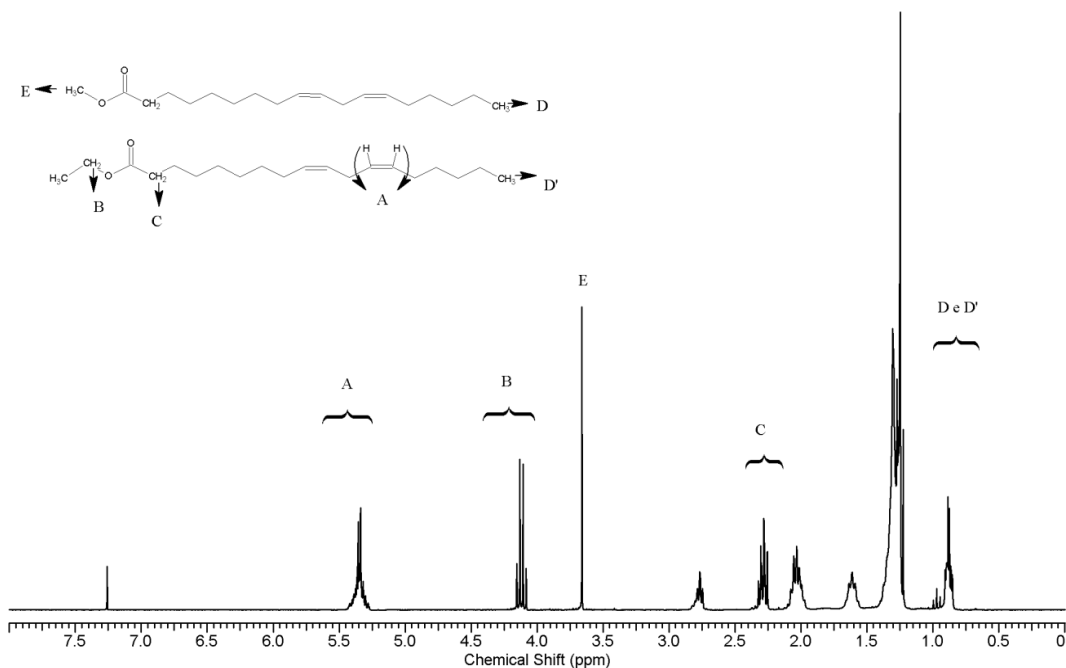


Figura 9: Espectro de  $^1\text{H}$ RMN obtido de BD7525 a  $60\text{ }^\circ\text{C}$ .

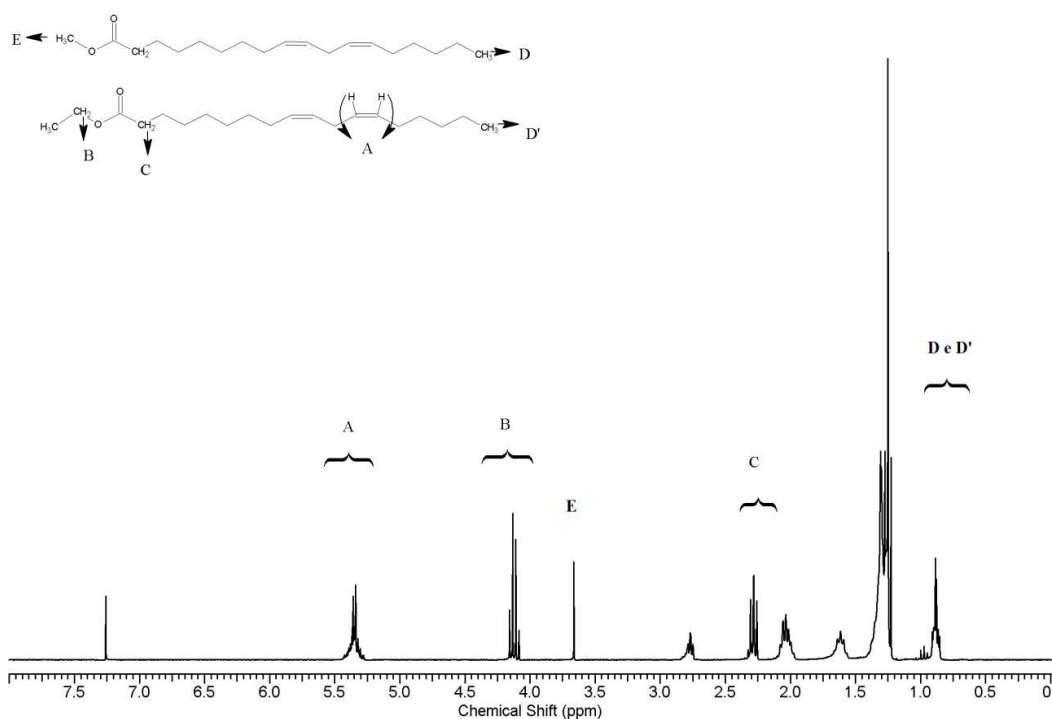


Figura 10: de  $^1\text{H}$ RMN obtido de BD9010 a  $60\text{ }^\circ\text{C}$ .

Para obter os valores de conversão dos EEAG, utilizamos a equação (6) da seção 3.6. Os valores de conversão dos EMAG foram obtidos pela aplicação da equação (7) enquanto que o grau de conversão total dos EEAG e EMAG foi obtido pela aplicação da equação (8) da mesma seção 3.6.

O uso das equações acima citadas tornou possível calcular os valores de conversão de triacilglicerídeos em ésteres para as diferentes temperaturas de trabalho e diferentes proporções de EEAG/EMAG, cujos resultados estão apresentados na Tabela VI.

**Tabela VI: Graus de conversão de etil e ésteres metílicos obtidos a partir de óleo de soja na diferentes temperaturas na segunda etapa de reação e diferentes proporções de etanol/metanol (médias de triplicata).**

Proporção etanol/metanol	Temperatura da reação na segunda etapa da reação (°C)	% média de ésteres etílicos	% média de ésteres metílicos	% media total de ésteres obtidos	Desvio padrão (%)
50/50	80	45,4	52,8	98,2	±0,72
50/50	70	45,3	53,6	98,9	±0,46
50/50	60	42,3	55,5	97,8	±0,81
75/25	60	68,4	30,1	97,6	±0,60
90/10	60	85,7	13,0	98,6	±0,47

Os resultados mostram que o aumento da temperatura na segunda fase da reação de transesterificação de BD5050 não influenciou de maneira significativa o grau de conversão total de ésteres. Percebe-se que os valores dos desvios padrão obtidos foram baixos, indicando que todos os valores obtidos nas triplicatas estão próximos da média apresentada, indicando repetibilidade na reação. Visto que ocorre um pequeno decréscimo na média total de conversão, mas que se mantém acima do mínimo exigido pelas normas da ANP, que estipula um grau de conversão mínimo de 96,5%,<sup>77</sup> a temperatura de 60 °C foi escolhida para a continuidade do trabalho, uma vez que há economia de energia e atende os resultados almejados.

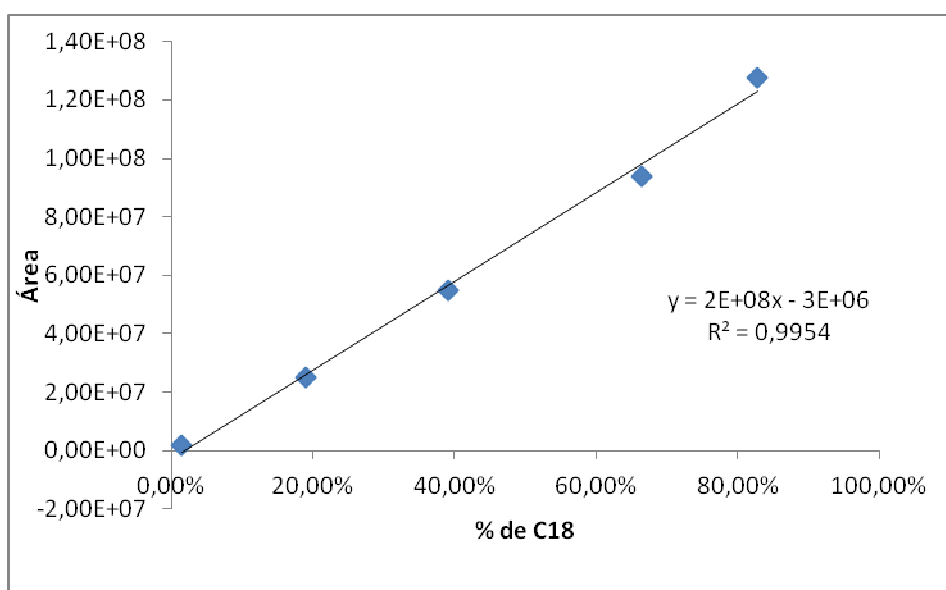
Pode-se verificar que as proporções de EEAG e EMAG formados ficaram dentro do esperado, considerando-se que o carbocátion metóxido é mais reativo que o etóxido, favorecendo a conversão para ésteres metílicos. De uma forma geral as proporções de EEAG e EMAG formados acompanharam as proporções de etanol e metanol utilizadas, conforme o previsto pela teoria.

Comparando os presentes resultados com os obtidos pelo mesmo método (TDSP modificado) por Guzatto, Martini e Samios (2011), que obtiveram 97% de conversão para óleo de soja utilizando metanol,<sup>25</sup> e por Guzatto et al. que obtiveram 92% de

conversão para óleo de soja utilizando etanol,<sup>67</sup> verifica-se que houve uma melhoria no processo, ao considerarmos os graus de conversão obtidos.

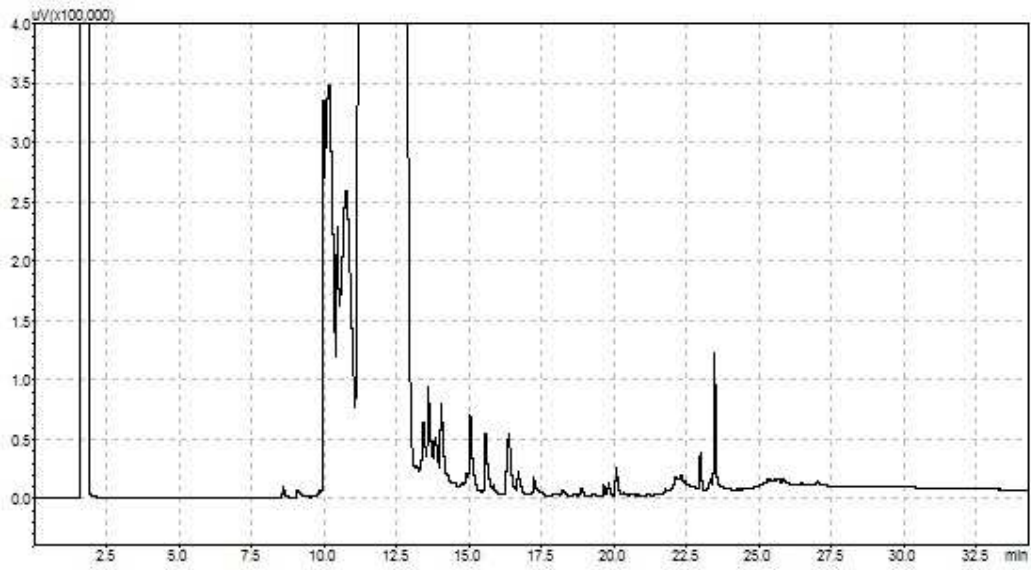
#### 4.2. TEOR DE ÉSTERES DETERMINADO POR GC-FID

As análises do teor de ésteres por GC-FID foram realizadas conforme descrito na seção 3.7. A Figura 11 apresenta a curva de calibração obtida para determinação do teor de ésteres metílicos na amostra, bem com a equação da reta e o coeficiente de determinação ( $r^2$ ), que apresentou um valor muito bom ( $r^2=0,9954$ ). Na equação da reta  $y$ , é a área total dos picos de ésteres obtidos e  $x$  é o teor de ésteres correspondente, em percentagem.

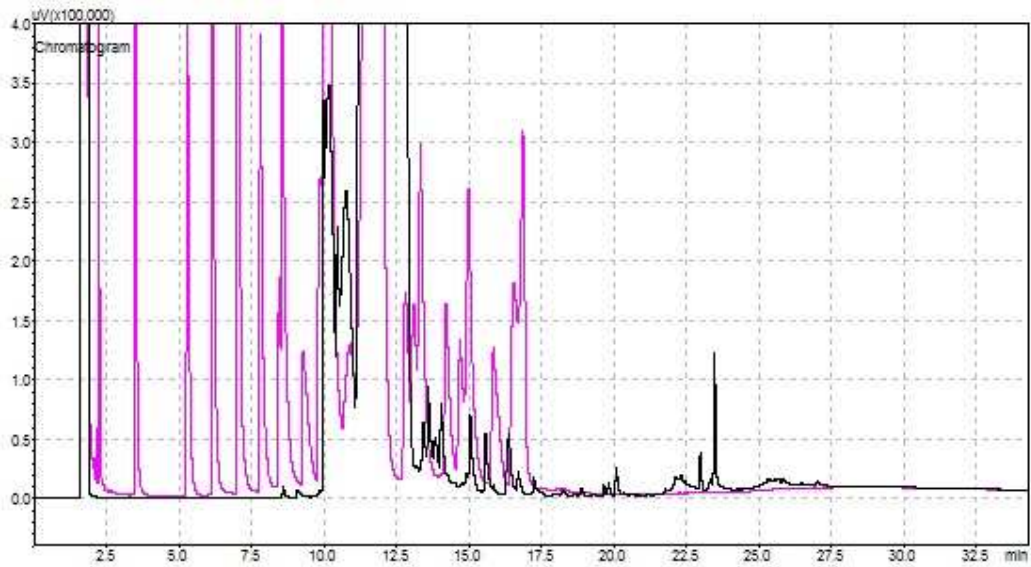


**Figura 11:** Curva de calibração para determinação de % de ésteres metílicos na amostra utilizando estearato de metila como padrão.

A Figura 12 apresenta o cromatograma de ésteres da amostra de BD5050. Para a determinação do intervalo correto de integração de ésteres, foi feita a comparação do cromatograma da amostra de BD contra o cromatograma obtido do padrão NLEA FAME Mix 35078 (Restek) de ésteres C6 a C24, conforme apresentado na Figura 13. A comparação permitiu ajustar o intervalo de integração, que foi definido entre os tempos de 7,5 e 17,5 minutos, desconsiderando os picos que aparecem antes e depois deste intervalo. O primeiro pico do padrão resolvido neste intervalo corresponde ao C14:0 e o último pico resolvido do padrão é de um C22:6. Compostos com tempo de retenção maior que esse pico provavelmente são glicerídeos ou resíduos de outros compostos. As Figuras 14 e 15 apresentam os cromatogramas das amostras de BD7525 e BD9010, respectivamente.

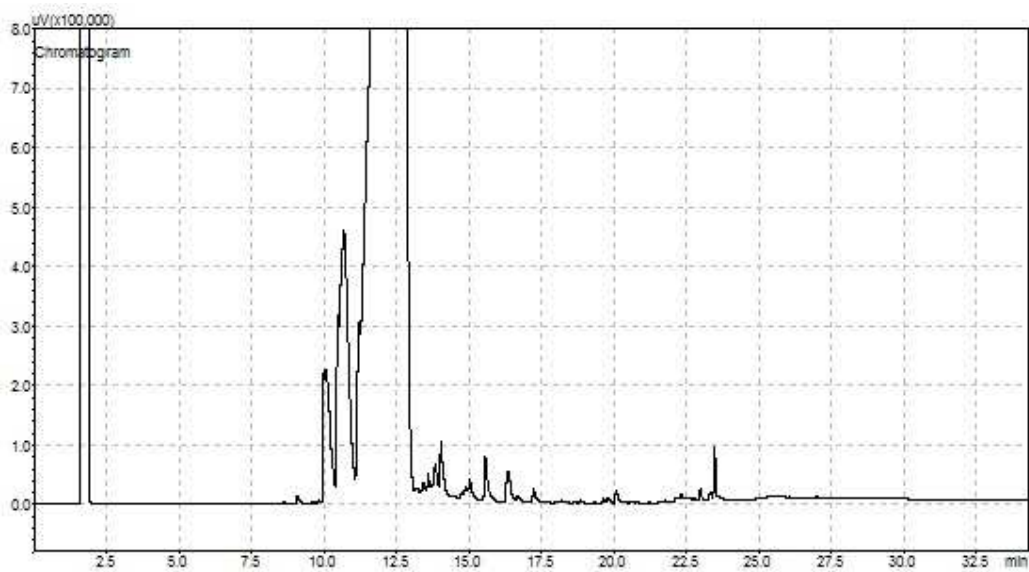


**Figura 12: Cromatograma dos ésteres de BD5050.**

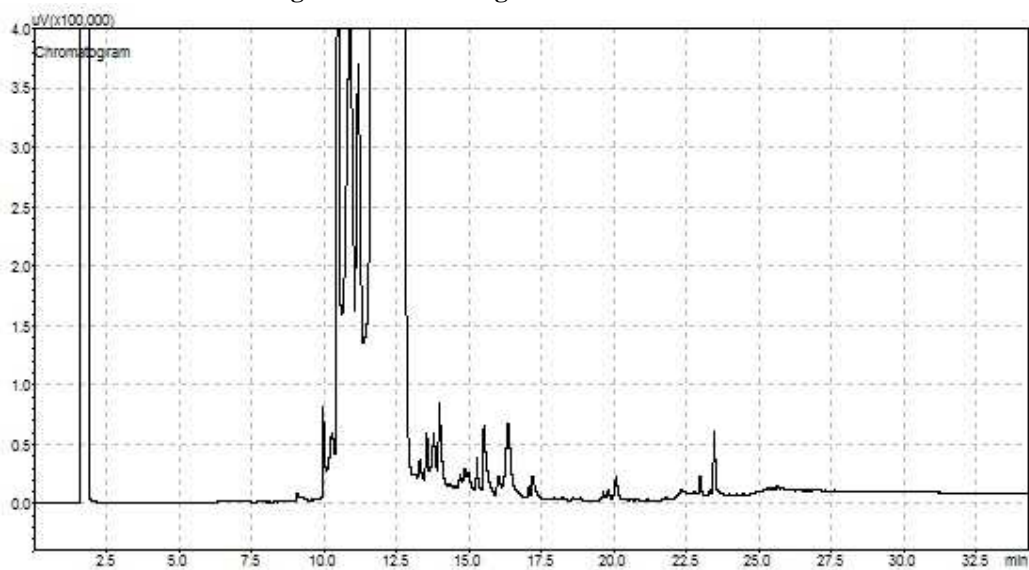


**Figura 13: Sobreposição comparativa dos cromatogramas dos ésteres de BD5050 (preto) e padrão NLEA FAME Mix 35078 (rosa) para determinação do intervalo de integração.**





**Figura 14: Cromatograma dos ésteres de BD7525.**



**Figura 15: Cromatograma dos ésteres da amostra de BD9010.**

A Tabela apresenta os valores do somatório das áreas integradas dos ésteres formados e os respectivos teores dos mesmos, calculados segundo a equação da reta obtida na curva de calibração.

**Tabela VII: Somatório das áreas dos picos correspondentes aos ésteres e seus teores (%) na amostra.**

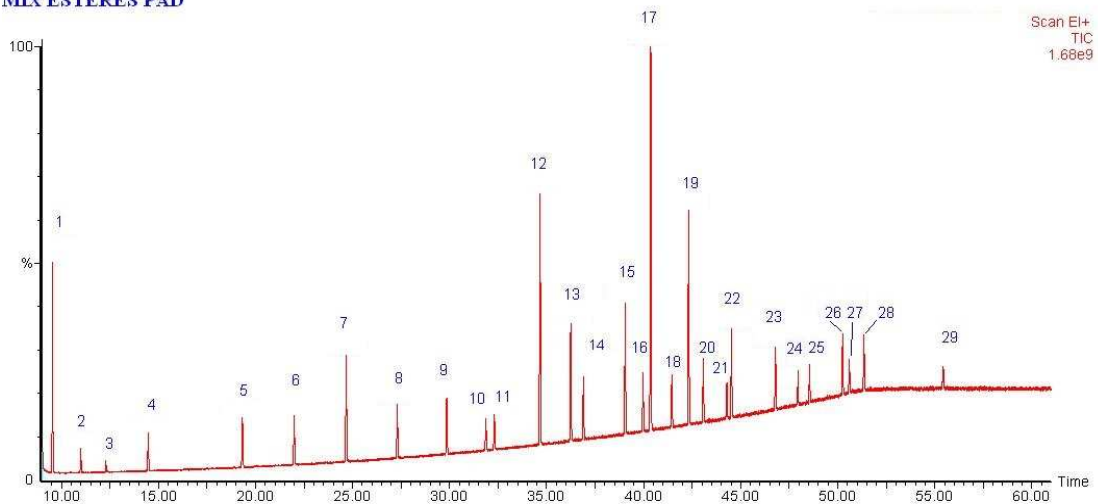
<b>Determinação de ésteres pelo método ABNT NBR 15764:2012</b>		
<b>Identificação da amostra</b>	<b>Somatório das áreas dos picos</b>	<b>Teor de ésteres (%)</b>
BD5050	135944802,1	69,47
BD7525	148306950,3	75,65
BD9010	147518794,8	75,26

A resolução da ANP nº 14 de 11 de maio de 2012 determina que o BD combustível deva apresentar um teor de ésteres mínimo de 96,5%.<sup>77</sup> Conforme os valores obtidos na Tabela, esses não estão dentro dos valores da norma, e também com o grau de conversão obtidos por <sup>1</sup>HMRN. Entretanto, deve-se ressaltar que o método NBR 15764:2012 trata da determinação de EMAG ou de EEAG, separadamente, e as amostras desenvolvidas neste projeto são misturas dos dois ésteres. Foram integrados os picos correspondentes aos EMAG e EEAG, e o somatório dessas áreas foi aplicado na curva obtida para o estearato de metila. As fontes de erros podem ser: picos mal resolvidos nos cromatogramas, difícil comparação dos picos com o cromatograma de padrão, e a inexistência de um padrão de mistura de EEAG/EMAG para uma comparação mais precisa. O desenvolvimento de um método exclusivo para misturas de ésteres utilizando GC-FID, tanto obtidos por síntese quanto por blendas, é objeto de interesse de estudo, pois o método existente pela ABNT não apresentou resultados satisfatórios.

#### **4.3. IDENTIFICAÇÃO DOS ÉSTERES POR GC-MS**

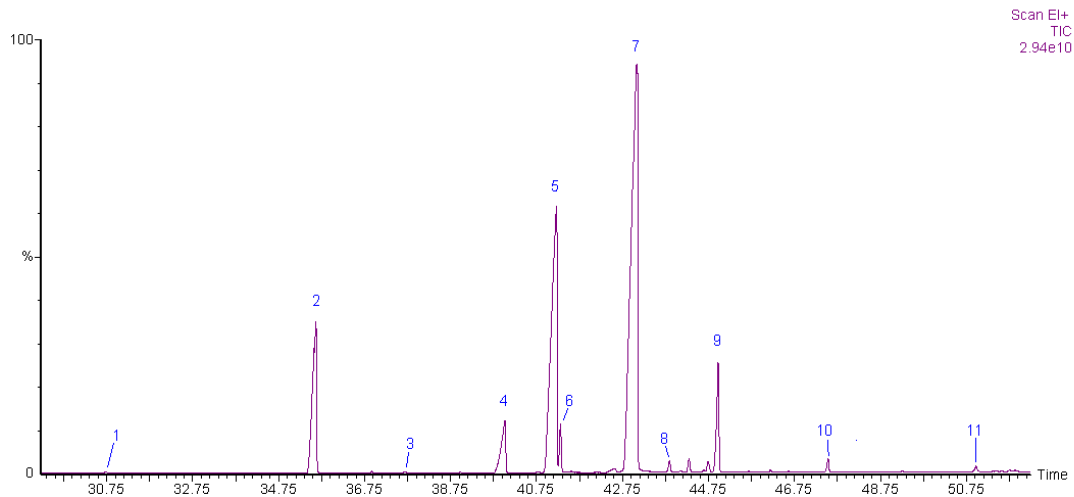
A identificação dos ésteres nas amostras de BD foi realizada através da comparação dos espectros de massas e tempos de retenção dos ésteres identificados na amostra padrão (Figura 16). Foram identificados os ésteres no B100 etílico e do metílico do óleo de soja (Figuras 17 e 18) bem como dos BD de misturas de álcoois etílico e metílico obtidos na execução deste trabalho. A nomenclatura para os ésteres obtidos está disposta no Anexo 1.

MIX ESTERES PAD

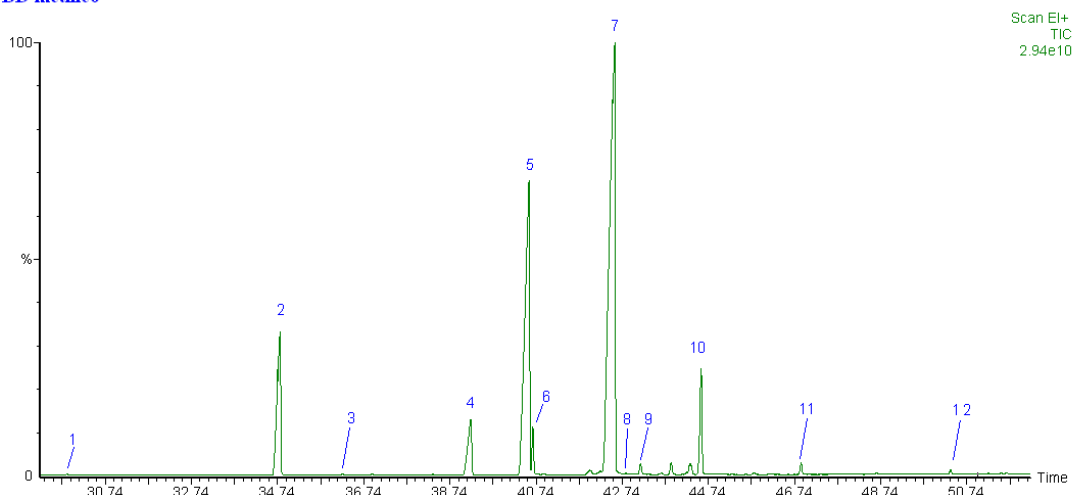


**Figura 16: Fragmentograma do padrão Mix FAME. (1) n-heptano, (2) C6:0, (3) Piridina, (4) C8:0, (5) C10:0, (6) C11:0, (7) C12:0, (8) C13:0, (9) C14:0, (10) C14:1 cis-9, (11) C15:0, (12) C16:0, (13) C16:1 cis-9, (14) C17:0, (15) C18:0, (16) C18:1 trans-9, (17) C18:1 cis-9, (18) C18:2 trans-9,12, (19) C18:2 cis-9,12, (20) C20:0, (21) C20:1 cis-11, (22) C18:3 cis-9,12,15, (23) C22:0, (24) C22:1 cis-13, (25) C23:0, (26) C24:0, (27) C20:5 cis-5,8,11,14,17, (28) C24:1 cis-15, (29) C22:6 cis-4,7,10,13,16,19.**

BD etílico

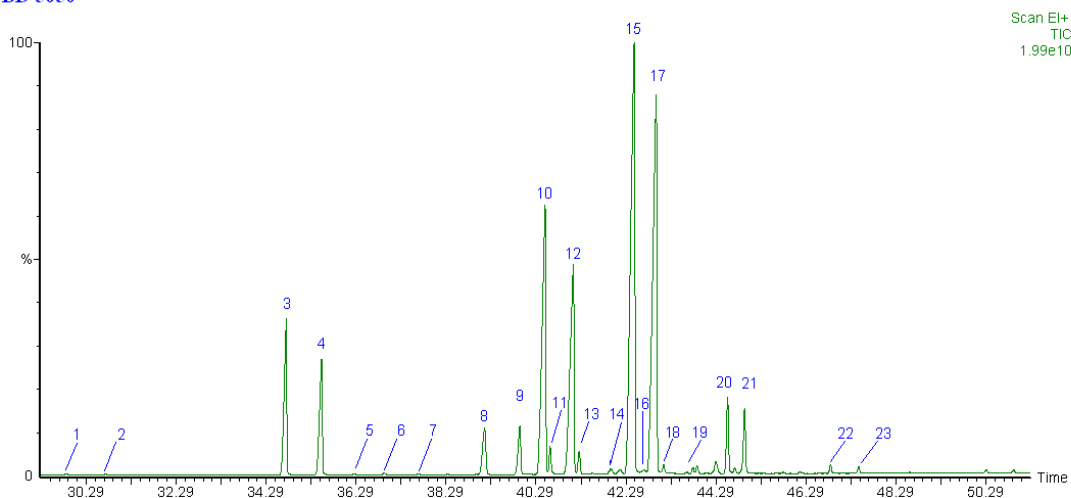


**Figura 17: Fragmentograma do BD etílico (EEAG) puro. (1) C14:0, (2) C16:0, (3) C17:0, (4) C18:0, (5) C18:2 (trans-9,12), (6) C18:1 (cis-9), (7) C18:2 (cis-9,12), (8) C20:0, (9) C18:3 (cis-9,12,15), (10) C22:0, (11) C24:0.**

**BD metílico**

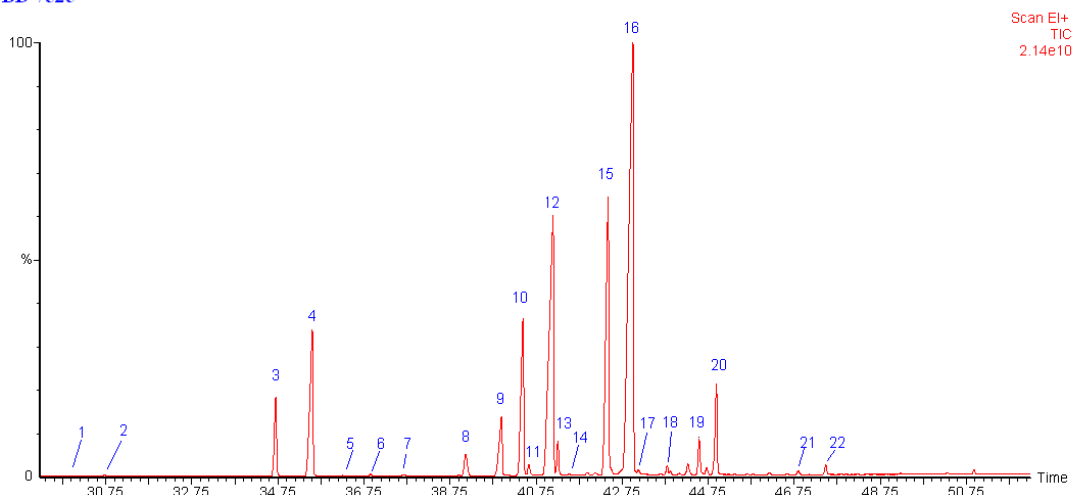
**Figura 18: Fragmentograma do BD metílico (EMAG) puro. (1) C14:0, (2) C16:0, (3) C16:1, (4) C18:0, (5) C18:1, (6) C18:1 (cis-9), (7) C18:2 (cis-9,12), (8) C18:2 (trans-9,12), (9) C20:0, (10) C18:3 (cis-9,12,15), (11) C22:0 e (12) C24:0.**

As Figuras 19, 20 e 21 apresentam os cromatogramas de BD5050, BD7525 e BD9010, com a identificação dos respectivos ésteres. Os picos de ésteres aparecem em duplas, sendo que o primeiro corresponde ao éster metílico e o segundo ao éster etílico.

**BD 5050**

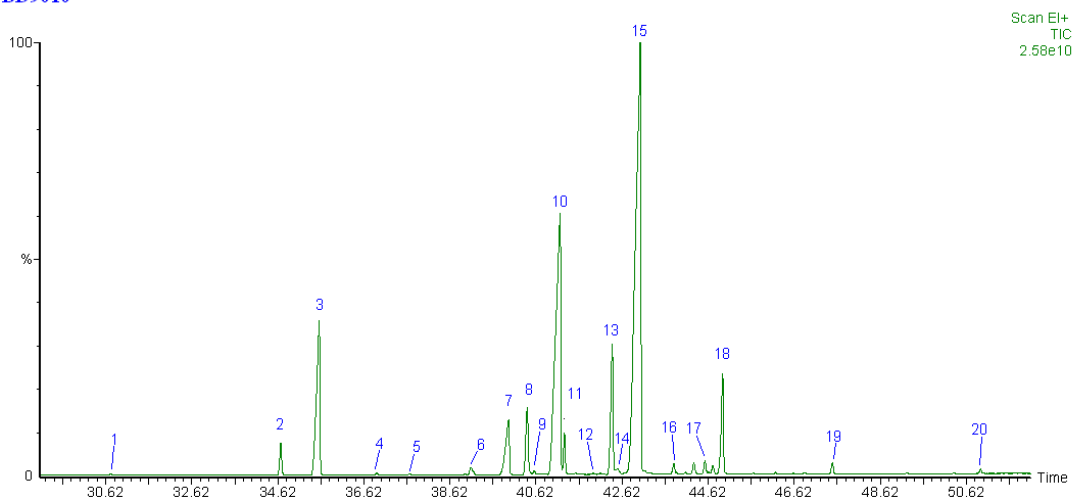
**Figura 19: Fragmentograma de BD5050. (1) e (2) C14:0, (3) e (4) C16:0, (5) C16:1 (cis-9) ME, (6) e (7) C17:0, (8) e (9) C18:0, (10) e (12) C18:1 (trans-9), (11) e (13) C18:1 (cis-9) ME, (14) e (16) C18:2 (trans-9,12), (15) e (17) C18:2 (cis-9,12), (18) e (19) C20:0 ME, (20) e (21) C18:3 (cis-9,12,15), (22) e (23) C22:0.**

BD 7525



**Figura 20: Fragmentograma de BD 7525. (1) e (2) C14:0 ME, (3) e (4) C16:0, (5) e (6) C16:1 (cis-9), (7) C17:0 EE, (8) e (9) C18:0, (10) e (12) C18:1 (trans-9), (11) e (13) C18:1 (cis-9), (14) C18:2 (trans-9,12) ME, (15) e (16) C18:2 (cis-9,12), (17) e (18) C20:0 ME, (19) e (20) C18:3 (cis-9,12,15), (21) e (22) C22:0.**

BD9010

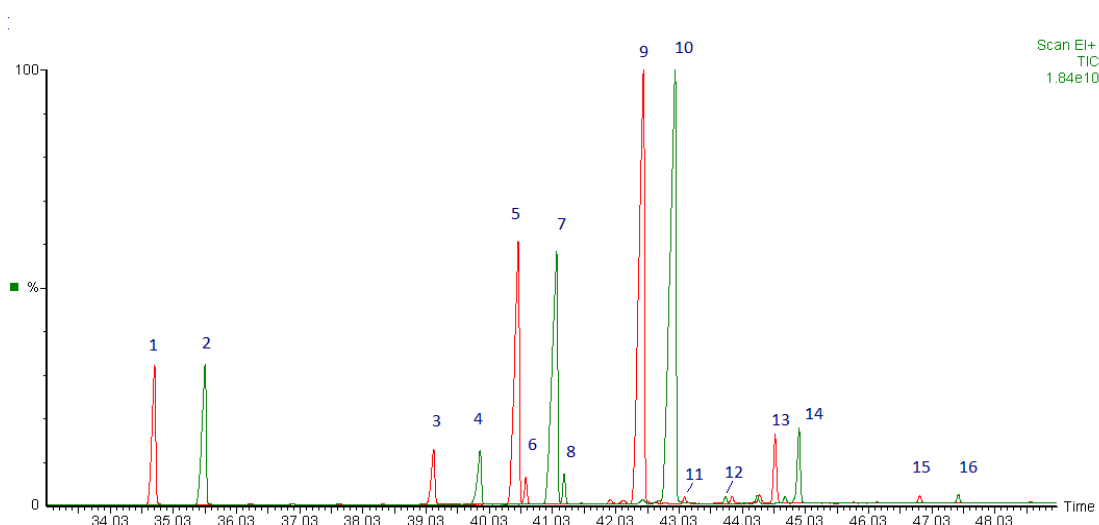


**Figura 21: Fragmentograma de BD9010 obtido por CG-MS. (1) C14:0 ME, (2) e (3) C16:0 ME, (4) C16:1 (cis-9) ME, (5) C17:0 EE, (6) e (7) C18:0, (8) e (11) C18:1 (trans-9) ME, (9) e (10) C18:1 (cis-9) ME, (12) e (14) C18:2 (trans-9,12) ME, (13) e (15) C18:2 (cis-9,12) ME, (16) e (20) C20:0 ME, (17) e (18) C18:3 (cis-9,12,15), (19) C22:0 EE.**

Os fragmentogramas apresentados nas Figuras 19, 20 e 21 apontam que os ésteres obtidos pela reação de transesterificação utilizando mistura de etanol/metanol correspondem aos EEAG e EMAG obtidos separadamente e, portanto, dentro do esperado quanto à composição dos TAG utilizados no material de partida (óleo de soja). Com o aumento da proporção de etanol utilizado na síntese, aumentou a área dos picos correspondentes aos EEAG, conforme esperado. Observa-se que uma maior proporção de metanol na síntese provoca o aparecimento de mais EMAG (sinais de baixa intensidade) em relação aos EEAG, em consequência de o carbocátion metóxido ser

mais reativo do que o etóxido.

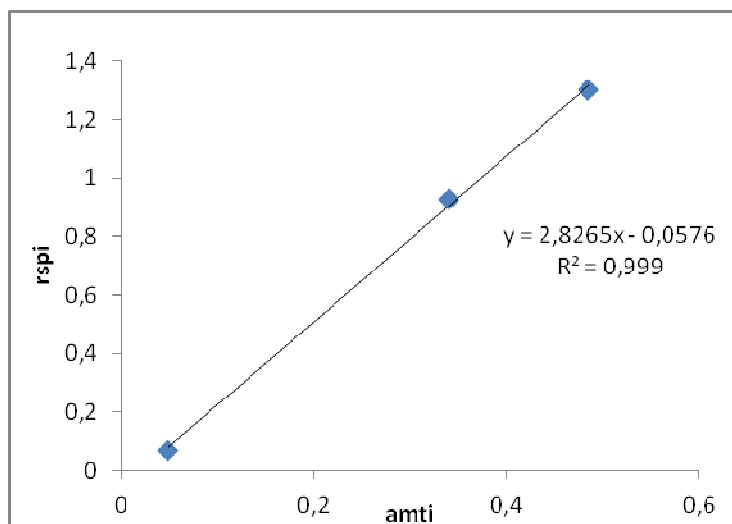
Os picos referentes aos EMAG apresentam tempo de retenção menor que os picos referentes aos EEAG correspondentes, conforme observado nos artigos publicados por Issariyakul et. al (2007) e Lam & Lee (2011), utilizando também coluna polar.<sup>15,17</sup> Na Figura 22, apresentamos a sobreposição dos fragmentogramas obtidos dos EEAG (Figura 18) e EMAG (Figura 19) dos B100, e observa-se um perfil fragmentográfico muito semelhante com a apresentada pelos fragmentogramas obtidos para as misturas de EEAG/EMAG.



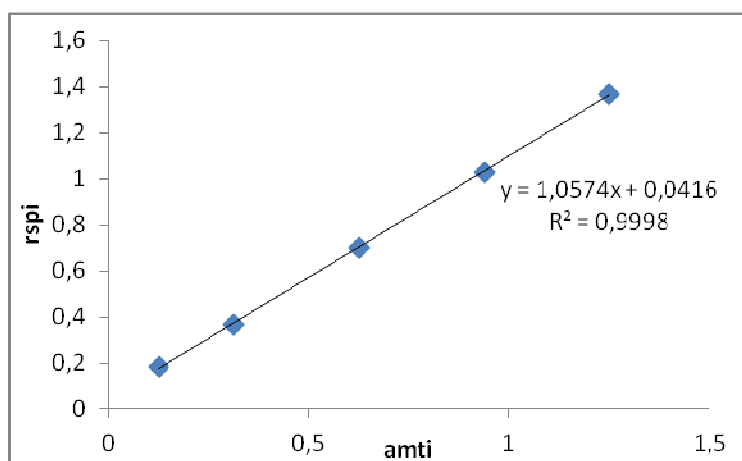
**Figura 22:** Sobreposição dos fragmentogramas de EMAG (vermelho) da Figura 17 e EEAG (verde) da Figura 18. (1) e (2) C16:0, (3) e (4) C18:0 ME, (5) e (7) C18:2 (trans-9,12) EE, (6) e (8) C18:1 (cis-9) ME, (9) e (10) C18:2 (cis-9,12), (11) e (12) C20:0, (13) e (14) C18:3 (cis-9,12,15), (15) e (16) C22:0.

#### 4.4. DETERMINAÇÃO DO TEOR DE GLICERÍDEOS POR GC-FID

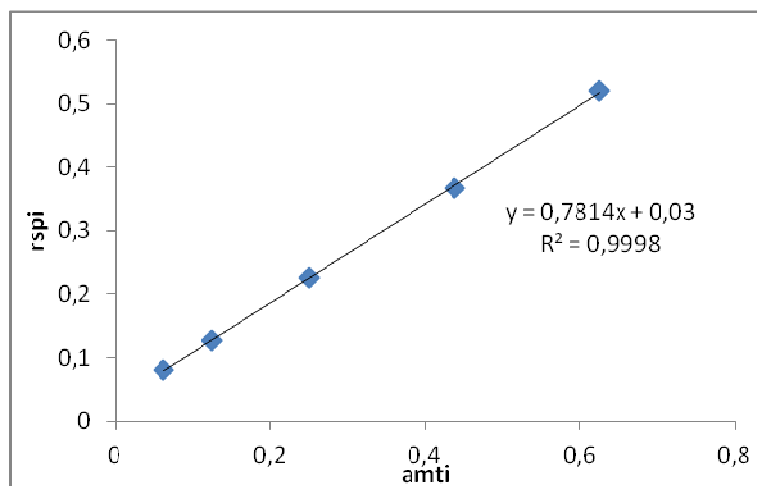
Conforme descrito na seção 3.9 deste trabalho, para a determinação do teor de TAG, DAG, MAG e Glicerol livre e total. As figuras 23, 24, 25 e 26 apresentam as curvas de calibração e as respectivas equações de reta e coeficientes de determinação ( $r^2$ ) correspondentes à: Glicerol livre, MAG, DAG e TAG.



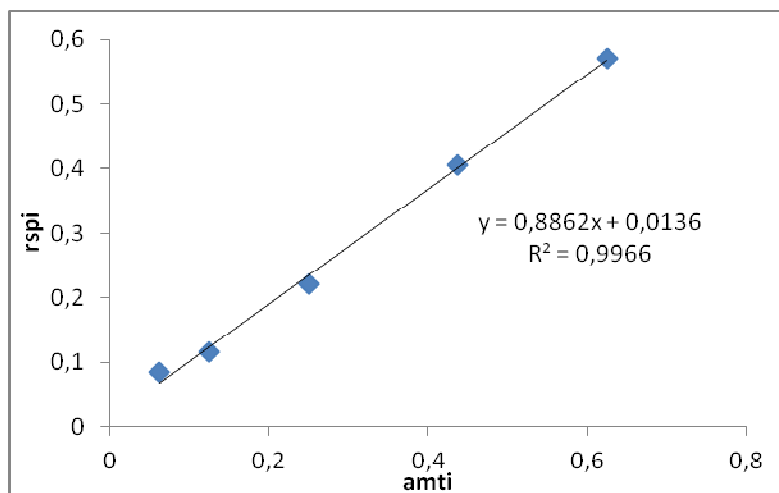
**Figura 23: Gráfico de fator de quantidade vs. fator de resposta para obtenção da curva de calibração de Glicerol.**



**Figura 24: Gráfico fator de quantidades vs. fator de resposta para obtenção da curva de calibração de MAG.**

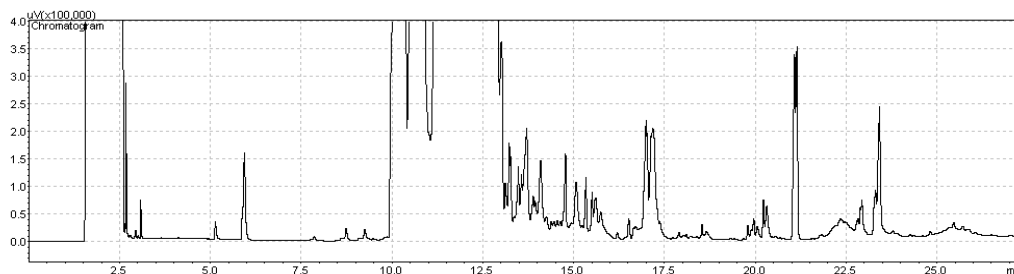


**Figura 25:** Gráfico do fator de quantidades vs. fator de resposta para obtenção da curva de calibração de DAG.



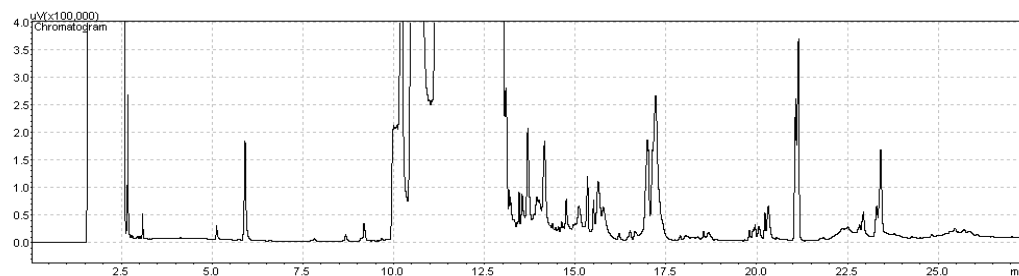
**Figura 26:** Gráfico do fator de quantidades vs. fator de resposta para obtenção da curva de calibração de TAG.

As figuras 27, 28 e 29 apresentam os cromatogramas de gliceróis obtidos das amostras de biodiesel formadas na síntese de BD5050, BD7525 e BD9010.

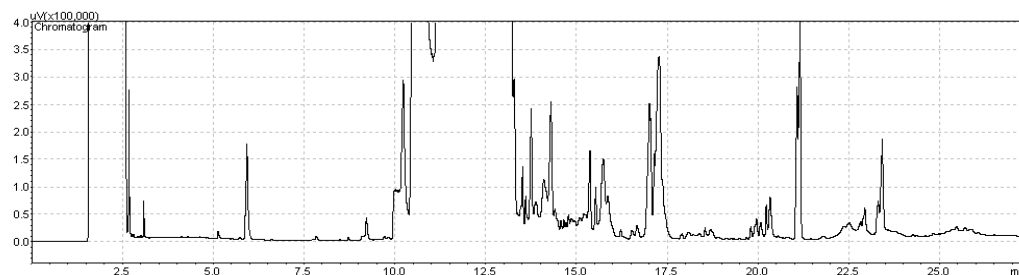


**Figura 27:** Cromatograma obtido por GC-FID da amostra de BD5050 para determinação do teor de gliceróis.



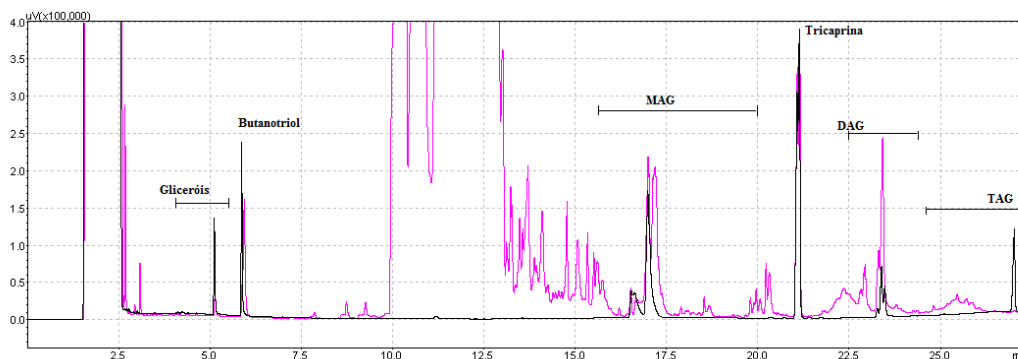


**Figura 28:** Cromatograma obtido por GC-FID da amostra de BD7525 para determinação do teor de gliceróis.



**Figura 29:** Cromatograma obtido por GC-FID da amostra de BD9010 para determinação do teor de gliceróis.

A determinação do intervalo de integração de cada pico se deu pela comparação da sobreposição do cromatograma de um dos níveis padrão (Padrão de nível 3, obtido de acordo com adição de soluções padrão conforme a Tabela III da seção 3.9) com o cromatograma das amostras, conforme apresentado na Figura 30. Por meio da observação desta sobreposição, podemos estabelecer os intervalos de integração de gliceróis (entre 4,0 e 5,5 minutos), padrão de Butanotriol (entre 5,5 e 7,5 minutos), MAG (entre 15,5 e 20 minutos), padrão de Tricaprina (entre 20 e 22,25 minutos), DAG (entre 22,5 e 24 minutos) e TAG (entre 24,5 e 28 minutos). Podemos estabelecer também, que os picos largos que aparecem entre 7,5 e 14,5 minutos são pertencentes aos EEAG e EMAG presentes na amostra. Pela mesma inferência, se estabelece de igual maneira, que os picos que se encontram fora dos intervalos de integração dos gliceróis sejam de EEAG e EMAG da amostra.



**Figura 30: Sobreposição dos cromatogramas obtidos por GC-FID de padrão nível 3 (preto) e BD5050 (rosa) a fim de determinar os intervalos de integração.**

A Tabela VIII apresenta os resultados obtidos dos teores de glicerol livre, MAG, TAG e glicerol total, obtidos pela aplicação das equações (12), (13) e (14) da seção 3.9.. Verifica-se, que com exceção dos DAG, que os valores atendem os limites máximos estabelecidos pela ANP. Os teores de DAG foram os únicos que apresentaram valores acima dos limites máximos estabelecidos pela ANP. O alto teor de DAG pode ser devido à uma separação não eficiente na fase de purificação, combinado com deslocamento de equilíbrio no sentido dos reagentes, durante a reação de transesterificação. Ao reduzir a concentração de álcoois no decorrer da reação, o equilíbrio pode ter se deslocado no sentido de restabelecer a concentração de álcool, formando no processo DAG, uma das formas intermediárias entre o reagente inicial (TAG) e o subproduto final (glicerol). Teores altos de gliceróis não são desejados pois podem polimerizar no biodiesel, ocasionando o entupimento dos bicos injetores do motor. <sup>61,75,83,91</sup>

**Tabela VIII: Teor de gliceróis das amostras de biodiesel formadas em diferentes proporções obtidos por GC-FID.**

	Biodiesel na proporção EEAG/EMAG			Limites ANP res. Nº 14 (05/2011)
	50:50	75:25	90:10	
Glicerol livre	0,007%	0,006%	0,004%	0,02%
MAG	0,37%	0,35%	0,35%	0,80%
DAG	0,60%	0,40%	0,40%	0,20%
TAG	0,02%	0,02%	0,01%	0,20%
Glicerol total	0,20%	0,16%	0,15%	0,25%

#### 4.5. RENDIMENTO EM MASSA

Conforme exposto na seção 3.10, a partir da massa de óleo utilizada para a reação, e da massa de BD obtida após a reação de transesterificação, se pode calcular o rendimento percentual em massa ( $\alpha$ ) da produção de BD pelo método TDSP modificado utilizando mistura de etanol/metanol, empregando as equações (21) e (22), cujos resultados estão dispostos na Tabela I.

A ANP não estabelece parâmetros para o rendimento em massa do biodiesel. Segundo a Tabela I, altos rendimentos foram obtidos. Considerando que este é um processo de alto grau de conversão conforme observado nos resultados expostos na seção 4.1, um alto rendimento ( $\alpha > 90\%$ ) era esperado.

**Tabela IX: em massa dos biodieseis obtidos a partir de óleo de soja.**

Biodiesel (obtidos a 60°C)	$\alpha$ (% em massa)	Desvio padrão (%)
BD5050	94,4	$\pm 0,42$
BD7525	96,2	$\pm 1,38$
BD9010	94,6	$\pm 0,95$

#### 4.6. ANÁLISES DOS OUTROS PARÂMETROS DE QUALIDADE DO BIODIESEL

As análises dos parâmetros de qualidade dos biodieseis (massa específica a 20 °C, viscosidade cinemática a 40 °C, teor de água, ponto de fulgor, resíduo de carbono, enxofre total, sódio e potássio, cálcio e magnésio, corrosividade ao cobre (3h a 50 °C), quantidade de metanol e/ou etanol, índice de iodo e estabilidade a oxidação a 110 °C) obtidos, realizada nos laboratórios do Centro de Combustíveis, Biocombustíveis, Lubrificantes e Óleos da UFRGS (CECOM), estão reportados na Tabela X.

**Tabela X: Resultados dos ensaios de caracterização do biodiesel obtido a partir de óleo de soja.**

Característica	Unidade	Biodiesel na proporção etílico/metílico			Limites ANP (Res. 14 de 2012) <sup>77</sup>
		50:50	75:25	90:10	
Aspecto	-	Límpido e isento de impurezas	Límpido e isento de impurezas	Límpido e isento de impurezas	Límpido e isento de impurezas
Cálcio + Magnésio	mg.kg <sup>-1</sup>	0,13	0,12	0,10	máx: 5
Corrosividade ao Cobre	-	1a	1a	1a	máx: 1
Enxofre Total	mg.kg <sup>-1</sup>	51	40	34	máx: 10
Estabilidade à Oxidação	H	13,38	8,34	8,41	min.: 6
Etanol/metanol	% massa	0/0	0,02/0	0/0	0,20
Índice de Acidez	mg KOH/g	0,12	0,34	0,16	0,5
Índice de Iodo	g/100g	120	118	122	anotar
Massa específica a 20°C	kg/m <sup>3</sup>	880,1	878,7	878,0	850-900
Ponto de entupimento de filtro a frio	°C	0	-6	-5	de nov. a mar: 14 abril. e out.: 10 de maio. a ago: 5
Ponto de Fluidez	°C	0	0	-6	anotar
Ponto de fulgor	°C	162	172	164	mín.: 100
Ponto de Névoa	°C	+3	+2	+2	anotar
Resíduo de Carbono	% massa	0,007	0,022	0,021	0,050
Sódio + Potássio	mg.kg <sup>-1</sup>	0,27	0,25	0,25	máx: 5
Teor de água	mg.kg <sup>-1</sup>	933	894	754	200
Viscosidade Cinemática a 40°C	mm <sup>2</sup> /s	4,528	4,592	4,600	3,0 – 6,0

Ao analisar os resultados apresentados na Tabela, pode-se observar que os biodieseis obtidos utilizando as proporções de etanol/metanol de 50:50, 75:25 e 90:10 atendem à maioria das especificações.

O uso de antioxidante se torna necessário devido a baixa estabilidade à oxidação

que o BD apresenta, e o TBHQ é um antioxidante que apresenta bons resultados em aumentar a estabilidade à oxidação.<sup>92</sup> Seu uso se mostrou efetivo na estabilidade à oxidação dos biodieseis obtidos, todos alcançando um tempo de estabilidade maior que o mínimo estabelecido pela ANP. Comparando os resultados obtidos com o resultado obtido por Guzatto (2010) para óleo de soja (4,3h para BD bruto e 5,8h para BD lavado a partir de óleo de soja), o uso de TBHQ como conservante para BD se mostra eficaz na manutenção da estabilidade à oxidação.<sup>87</sup>

Os biodieseis formados em todas as proporções não atenderam as especificações da ANP nos itens Enxofre Total e Teor de água. O Enxofre Total tem importância na questão de formação e emissão de  $SO_x$  durante a combustão do biodiesel. Esta especificação acima do máximo pode estar relacionada à resíduos de contaminações do  $H_2SO_4$ .

O alto teor de água é proveniente de água residual da etapa de purificação. É pouco provável que os teores de água encontrados sejam provenientes da reação de transesterificação, pelas altas conversões e rendimentos apresentados, já que a presença de água no meio reacional reduz drasticamente os valores de rendimentos.<sup>75</sup> A secagem em chapa de aquecimento seguida de adição de  $Na_2SO_4$  como agente secante não se mostrou eficiente no presente caso, e a adoção de métodos alternativos, como o uso de centrifugação durante a lavagem, para facilitar a separação de fases, e métodos de secagem como destilação a vácuo do biodiesel,<sup>75</sup> ou secagem utilizando cinzas de casca de arroz<sup>87</sup> devem ser estudados. O armazenamento do biodiesel também deve ser revisto, pois o mesmo pode absorver água<sup>93</sup> se os frascos não forem corretamente vedados.

## 5. CONCLUSÕES

A utilização de misturas de etanol/metanol em diferentes proporções para obtenção de BD utilizando o método TDSP modificado foi atingido com êxito, com pequenas alterações do método original, segundo a análise por  $^1\text{HRMN}$ . A análise por  $^1\text{HRMN}$  mostrou altos graus de conversão,  $97,9\pm 0,8\%$  para BD5050,  $97,6\pm 0,6\%$  para BD7525 e  $98,6\pm 0,5\%$  para BD9010, resultados acima do limite mínimo de conversão estabelecido pela ANP (96,5%). Os espectros também mostraram que o uso do  $^1\text{HRMN}$  permitiu verificar que as proporções de EEAG e EMAG formados foram próximas às proporções de etanol e metanol de partida na síntese, visto a facilidade de distinguir os picos correspondentes aos EEAG e EMAG formados.

As análises cromatográficas realizadas segundo o método oficial, para determinação do teor de gliceróis livres e totais, atenderam as especificações da ANP para esses parâmetros, bem como para os teores de TAG e MAG. Exceção ocorreu para teores de DAG que se apresentaram acima do limite máximo. Os teores de ésteres, segundo o método oficial, se apresentaram abaixo do valor mínimo estabelecido pela ANP, ou seja menores que 96,5%. Os baixos valores encontrados para os ésteres podem estar relacionados ao fato de os métodos oficiais serem validados para análise de ésteres metílicos e não de mistura como no presente caso. O fato de não haver um método de análise via GC-FID para biodieseis de misturas de ésteres, indica a necessidade de estudos sobre o desenvolvimento de métodos que atendam a esta demanda. Já a caracterização qualitativa via GC-MS permitiu a confirmação da presença de EEAG e EMAG constituintes dos biodieseis metílico e etílico puros, bem como proporcionais aos graus obtidos por  $^1\text{HRMN}$ .

Os biodieseis formados em todas as proporções não atenderam as especificações da ANP quanto aos seguintes itens: (a) Enxofre Total; (b) Teor de água; (c) Teor de ésteres e (d) Teor de diacilgliceróis. Dessa forma tentativas de aperfeiçoamento dos mesmos através de melhorias no processo deverão ser testadas de modo a alcançar valores dentro das normas da ANP. Das três proporções de etanol/metanol trabalhadas (50:50, 75:25 e 90:10), a que apresenta o melhor conjunto de resultados no biodiesel obtido é a de proporção etanol/metanol 90:10.

## 6. BIBLIOGRAFIA

- (1) Salvi, B. L.; Subramanian, K. a.; Panwar, N. L. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2013**, *25*, 404–419.
- (2) Wang, W. G.; Clark, N. N.; Lyons, D. W.; Yang, R. M.; Gautam, M.; Bata, R. M.; Loth, J. L. *Environ. Sci. Technol.* **1997**, *31*, 3132–3137.
- (3) Marjanović, A. V.; Stamenković, O. S.; Todorović, Z. B.; Lazić, M. L.; Veljković, V. B. *Fuel* **2010**, *89*, 665–671.
- (4) Ma, F.; Hanna, M. A. *Bioresour. Technol.* **1999**, *70*, 1–15.
- (5) Coniglio, L.; Bennadji, H.; Glaude, P. a.; Herbinet, O.; Billaud, F. *Prog. Energy Combust. Sci.* **2013**, *39*, 340–382.
- (6) Franco, V.; Kousoulidou, M.; Muntean, M.; Ntziachristos, L.; Hausberger, S.; Dilara, P. *Atmos. Environ.* **2013**, *70*, 84–97.
- (7) Sheldon, R. A. *Green Chem.* **2014**, *16*, 950–963.
- (8) Thanh, L. T.; Okitsu, K.; Maeda, Y.; Bandow, H. *Ultrason. Sonochem.* **2014**, *21*, 467–471.
- (9) SEBRAE, S. B. de A. às M. e P. E. Cartilha Biodiesel  
[http://bis.sebrae.com.br/GestorRepositorio/ARQUIVOS\\_CHRONUS/bds/bds.nsf/D170D324C7521915832572B200470F63/\\$File/NT00035116.pdf](http://bis.sebrae.com.br/GestorRepositorio/ARQUIVOS_CHRONUS/bds/bds.nsf/D170D324C7521915832572B200470F63/$File/NT00035116.pdf) (accessed May 24, 2014).
- (10) Subramaniam, D.; Murugesan, A.; Avinash, A.; Kumaravel, A. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2013**, *22*, 361–370.
- (11) Marchetti, J. M.; Miguel, V. U.; Errazu, a. F. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2007**, *11*, 1300–1311.
- (12) Yusuf, N. N. A. N.; Kamarudin, S. K.; Yaakub, Z. *Energy Convers. Manag.* **2011**, *52*, 2741–2751.
- (13) Palash, S. M.; Kalam, M. A.; Masjuki, H. H.; Masum, B. M.; Rizwanul Fattah, I. M.; Mofijur, M. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2013**, *23*, 473–490.
- (14) Brasil, M. de M. e E. Objetivos e diretrizes do PNPB  
[http://www.mme.gov.br/programas/biodiesel/menu/programa/objetivos\\_diretrizes.html](http://www.mme.gov.br/programas/biodiesel/menu/programa/objetivos_diretrizes.html) (accessed Mar 28, 2014).
- (15) Lam, M. K.; Lee, K. T. *Fuel Process. Technol.* **2011**, *92*, 1639–1645.

- (16) Kim, M.; Yan, S.; Salley, S. O.; Ng, K. Y. S. *Bioresour. Technol.* **2010**, *101*, 4409–4414.
- (17) Issariyakul, T.; Kulkarni, M. G.; Dalai, A. K.; Bakhshi, N. N. *Fuel Process. Technol.* **2007**, *88*, 429–436.
- (18) Kulkarni, M. G.; Dalai, A. K.; Bakhshi, N. N. *Bioresour. Technol.* **2007**, *98*, 2027–2033.
- (19) Joshi, H.; Moser, B. R.; Walker, T. J. *Am. Oil Chem. Soc.* **2011**, *89*, 145–153.
- (20) Talebian-Kiakalaieh, A.; Amin, N. A. S.; Mazaheri, H. *Appl. Energy* **2013**, *104*, 683–710.
- (21) Morgenstern, M.; Cline, J.; Meyer, S.; Cataldo, S. *Energy & Fuels* **2006**, *20*, 1350–1353.
- (22) Silva, F. R. da; Silveira, M. H. L.; Cordeiro, C. S.; Nakagaki, S.; Wypych, F.; Ramos, L. P. *Energy & Fuels* **2013**, *27*, 2218–2225.
- (23) Brasil. *LEIN<sup>o</sup> 11.097, DE 13 DE JANEIRO DE 2005*; Câmara dos Deputados - Centro de Documentação e Informação: Brasil, 2005; p. 7.
- (24) Babcock, D. G. B.; Konar, S. K.; Mao, V.; Sidi, H. *Biomass and Bioenergy* **1996**, *11*, 43–50.
- (25) Guzatto, R.; de Martini, T. L.; Samios, D. *Fuel Process. Technol.* **2011**, *92*, 2083–2088.
- (26) Ranganathan, S. V.; Narasimhan, S. L.; Muthukumar, K. *Bioresour. Technol.* **2008**, *99*, 3975–3981.
- (27) Rahmat, N.; Abdullah, A. Z.; Mohamed, A. R. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2010**, *14*, 987–1000.
- (28) Pramanik, T.; Tripathi, S. *Hydrocarb. Process.* **2005**, 49–54.
- (29) Bournay, L.; Casanave, D.; Delfort, B.; Hillion, G.; Chodorge, J. a. *Catal. Today* **2005**, *106*, 190–192.
- (30) Demirbas, A. *Energy Convers. Manag.* **2009**, *50*, 14–34.
- (31) Bozbas, K. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2008**, *12*, 542–552.
- (32) Corrêa, S. M.; Arbilla, G. *Atmos. Environ.* **2006**, *40*, 6821–6826.
- (33) Srivastava, A.; Prasad, R. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2000**, *4*, 111–133.
- (34) Meneghetti, S. P.; Meneghetti, M. R.; Brito, Y. C. *Rev. Virtual Química* **2013**, *5*, 63–73.



- (35) Brasil. *Benefícios ambientais da produção e do uso do biodiesel*; 1ª edição.; Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento: Brasília, 2014; p. 33.
- (36) Solomons, G.; Fryhle, C. *Química Orgânica vol. 2*; Sétima Edi.; LTC-Livros Técnicos e Científicos Editora S.A.: Rio de Janeiro, 2002; p. 474.
- (37) Silva, D. I. S. da; Mafra, M. R.; Silva, F. R. da; Ndiaye, P. M.; Ramos, L. P.; Cardozo Filho, L.; Corazza, M. L. *Fuel* **2013**, *108*, 269–276.
- (38) Sungwornpatansakul, P.; Hiroi, J.; Nigahara, Y.; Jayasinghe, T. K.; Yoshikawa, K. *Fuel Process. Technol.* **2013**, *116*, 1–8.
- (39) Kumar, N.; Varun; Chauhan, S. R. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2013**, *21*, 633–658.
- (40) Issariyakul, T.; Dalai, A. K. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2014**, *31*, 446–471.
- (41) Meher, L. C.; Vidyasagar, D.; Naik, S. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2006**, *10*, 248–268.
- (42) Schuchardt, U.; Sercheli, R.; Vargas, R. M. *J. Brazilian Chem. Soc.* **1998**, *9*, 199–210.
- (43) Jain, S.; Sharma, M. P.; Rajvanshi, S. *Fuel Process. Technol.* **2011**, *92*, 32–38.
- (44) El-Mashad, H. M.; Zhang, R.; Avena-Bustillos, R. J. *Biosyst. Eng.* **2008**, *99*, 220–227.
- (45) Kumar, R.; Tiwari, P.; Garg, S. *Fuel* **2013**, *104*, 553–560.
- (46) Atadashi, I. M.; Aroua, M. K.; Abdul Aziz, a. R.; Sulaiman, N. M. N. *J. Ind. Eng. Chem.* **2013**, *19*, 14–26.
- (47) Leung, D. Y. C.; Wu, X.; Leung, M. K. H. *Appl. Energy* **2010**, *87*, 1083–1095.
- (48) Antunes, W. M.; Veloso, C. de O.; Henriques, C. A. *Catal. Today* **2008**, *133-135*, 548–554.
- (49) Yang, R.; Su, M.; Zhang, J.; Jin, F.; Zha, C.; Li, M.; Hao, X. *Bioresour. Technol.* **2011**, *102*, 2665–2671.
- (50) Srilatha, K.; Prabhavathi Devi, B. L. A.; Lingaiah, N.; Prasad, R. B. N.; Sai Prasad, P. S. *Bioresour. Technol.* **2012**, *119*, 306–311.
- (51) Silva, M. L.; Figueiredo, A. P.; Cardoso, A. L.; Natalino, R.; Silva, M. J. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **2011**, *88*, 1431–1437.
- (52) Semwal, S.; Arora, A. K.; Badoni, R. P.; Tuli, D. K. *Bioresour. Technol.* **2011**, *102*, 2151–2161.

- (53) Gallezot, P. *Catal. Today* **2007**, *121*, 76–91.
- (54) Dabdoub, M. J.; Bronzel, J. L.; Rampim, M. A. *Quim. Nova* **2009**, *32*, 776–792.
- (55) Banković-Ilić, I. B.; Stamenković, O. S.; Veljković, V. B. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2012**, *16*, 3621–3647.
- (56) Samios, D.; Pedrotti, F.; Nicolau, a.; Reiznautt, Q. B.; Martini, D. D.; Dalcin, F. M. *Fuel Process. Technol.* **2009**, *90*, 599–605.
- (57) Mendow, G.; Veizaga, N. S.; Sánchez, B. S.; Querini, C. a. *Bioresour. Technol.* **2011**, *102*, 10407–10413.
- (58) Yaakob, Z.; Mohammad, M.; Alherbawi, M.; Alam, Z.; Sopian, K. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2013**, *18*, 184–193.
- (59) Shahid, E. M.; Jamal, Y. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2011**, *15*, 4732–4745.
- (60) Encinar, J. M.; González, J. F.; Rodríguez-Reinares, a. *Fuel Process. Technol.* **2007**, *88*, 513–522.
- (61) Sanli, H.; Canakci, M. *Energy & Fuels* **2008**, *22*, 2713–2719.
- (62) Tomasevic, a. V.; Siler-Marinkovic, S. S. *Fuel Process. Technol.* **2003**, *81*, 1–6.
- (63) Meneghetti, S. M. P.; Meneghetti, M. R.; Wolf, C. R.; Silva, E. C.; Lima, G. E. S.; de Lira Silva, L.; Serra, T. M.; Cauduro, F.; de Oliveira, L. G. *Energy & Fuels* **2006**, *20*, 2262–2265.
- (64) Tyagi, O. S.; Atray, N.; Kumar, B.; Datta, A. *J. Metrol. Soc. India* **2010**, *25*, 197–218.
- (65) Diya'uddeen, B. H.; Abdul Aziz, a. R.; Daud, W. M. a. W.; Chakrabarti, M. H. *Process Saf. Environ. Prot.* **2012**, *90*, 164–179.
- (66) Fukuda, H.; Kondo, A.; Noda, H. *J. Biosci. Bioeng.* **2001**, *92*, 405–416.
- (67) Guzatto, R.; Defferrari, D.; Reiznautt, Q. B.; Cadore, Í. R.; Samios, D. *Fuel* **2012**, *92*, 197–203.
- (68) Mendow, G.; Veizaga, N. S.; Sánchez, B. S.; Querini, C. a. *Bioresour. Technol.* **2012**, *118*, 598–602.
- (69) Alenezi, R.; Santos, R. C. D.; Raymahasay, S.; Leeke, G. a. *Renew. Energy* **2013**, *53*, 242–248.
- (70) De Souza, A. C. C.; Silveira, J. L. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2011**, *15*, 1835–1850.
- (71) Fadhil, A. B.; Abdulahad, W. S. *Energy Convers. Manag.* **2014**, *77*, 495–503.

- (72) Stamenković, O. S.; Veličković, A. V.; Veljković, V. B. *Fuel* **2011**, *90*, 3141–3155.
- (73) Kim, M.; DiMaggio, C.; Yan, S.; Salley, S. O.; Ng, K. Y. S. *Appl. Catal. A Gen.* **2010**, *378*, 134–143.
- (74) Bouaid, A.; Martinez, M.; Aracil, J. *Bioresour. Technol.* **2009**, *100*, 2234–2239.
- (75) Brunschwig, C.; Moussavou, W.; Blin, J. *Prog. Energy Combust. Sci.* **2012**, *38*, 283–301.
- (76) Stamenković, O. S.; Lazić, M. L.; Todorović, Z. B.; Veljković, V. B.; Skala, D. U. *Bioresour. Technol.* **2007**, *98*, 2688–2699.
- (77) Brasil. *RESOLUÇÃO ANP Nº 14, DE 11.5.2012*; Brasil, 2012.
- (78) Rashid, U.; Anwar, F.; Knothe, G. *Fuel Process. Technol.* **2009**, *90*, 1157–1163.
- (79) Knothe, G. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **2000**, *77*, 489–493.
- (80) Knothe, G.; Kenar, J. A. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **2004**, *106*, 88–96.
- (81) Gelbard, G.; Brès, O.; Vargas, R. M.; Vielfaure, F.; Schuchardt, U. E. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1995**, *72*, 1239–1241.
- (82) ABNT. *NBR 15764:2012 Biodiesel - Determinação do teor total de ésteres por cromatografia gasosa*; ABNT: Rio de Janeiro, 2012; p. 24.
- (83) ASTM International. Norma ASTM D6584-13 Standard test method for determination of total monoglycerides, total diglycerides, total triglycerides, and free an total glycerin in B-100 biodiesel methyl esters by gas chromatography, 2013, 1–9.
- (84) Dias, A. N.; Helena, M.; Kurz, S.; Alessandra, C.; Fagundes, M. **2014**, *25*, 1161–1165.
- (85) ANVISA. *Resolução RDC nº 482, de 23 de setembro de 1999*.; Brasil, 1999; p. 33.
- (86) ANVISA. *Resolução RDC nº 270, de 22 de setembro de 2005*; Brasil, 2005; p. 7.
- (87) Guzatto, R. Otimização da Metodologia TDSP para Produção de Biodiesel e Projeto de Planta Piloto, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2010, p. 84.
- (88) Brasil. *Portaria nº 795, de 15 de dezembro de 1993*.; Ministério da Agricultura, do Abastecimento e da Reforma Agrária: Brasília, Brasil, 1993; p. 15.

- (89) Silverstein, R. M.; Webster, F. X. *Spectrometric Identification of Organic Compounds*; 7<sup>a</sup> edição.; LTC-Livros Técnicos e Científicos Editora S.A.: Rio de Janeiro, 2007; p. 490.
- (90) Vigli, G.; Philippidis, A.; Spyros, A.; Dais, P. *J. Agric. Food Chem.* **2003**, *51*, 5715–5722.
- (91) Faccini, C. S.; Cunha, M. E. da; Moraes, M. S. A.; Krause, L. C.; Manique, M. C.; Rodrigues, M. R. A.; Benvenutti, E. V.; Caramão, E. B. *J. Brazilian Chem. Soc.* **2011**, *22*, 558–563.
- (92) Joshi, H.; Toler, J.; Moser, B. R.; Walker, T. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **2009**, *111*, 464–473.
- (93) Monteiro, M. R.; Ambrozin, A. R. P.; Lião, L. M.; Ferreira, A. G. *Talanta* **2008**, *77*, 593–605.

## 7. ANEXOS

### 7.1. ANEXO 1: NOMENCLATURA PARA A PORÇÃO ANIÔNICA DOS ÉSTERES. TODOS OS ÉSTERES APRESENTADOS SE APRESENTAM NOS CROMATOGRAMAS EM ÉSTERES ETÍLICOS (EE) E ÉSTERES METÍLICOS (EM).

C6:0	Hexanoato
C8:0	Octanoato
C10:0	Decanoato
C11:0	Undecanoato
C12:0	Laurato
C13:0	Tridecanoato
C14:0	Miristrato
C14:1 cis-9	Miristoleato
C15:0	Pentadecanoato
C16:0	Palmitato
C16:1 (cis-9)	Palmitoleato
C17:0	Heptadecanoato
C18:0	Estearato
C18:1 (trans-9)	Elaidato
C18:1 (cis-9)	Oleato
C18:1 (trans-9)	Elaidato
C18:2 (cis-9,12)	Linoleato
C18:2 (trans-9,12)	Linoelaidato
C18:3 (cis-9,12,15)	Linolenato
C20:0	Aracidato
C20:1 cis-11	Eicosanoato
C20:5 cis-5,8,11,14,17	Eicosapentaenoato
C22:0	Behenato
C22:1 cis-13	Erucato
C22:6 cis-4,7,10,13,16,19	Docosahexanoato
C23:0	Tricosanoato
C24:0	Lignocerato
C24:1 cis-15	Nervonato