**Universidade de São Paulo
Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”**

**Aplicação de catalisador químico heterogêneo na
transesterificação de misturas etanólicas de óleo de soja**

Larissa Braga Bueno Borges

Dissertação apresentada para obtenção do título de
Mestra em Ciências. Área de concentração: Ciência
e Tecnologia de Alimentos

**Piracicaba
2014**

Larissa Braga Bueno Borges
Farmacêutica

**Aplicação de catalisador químico heterogêneo na transesterificação de
miscelas etanólicas de óleo de soja**

Orientadora:

Prof^ª Dr^ª **MARISA APARECIDA BISMARA REGITANO-D'ARCE**

Dissertação apresentada para obtenção do título de
Mestra em Ciências. Área de concentração: Ciência
e Tecnologia de Alimentos

Piracicaba
2014

**Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
DIVISÃO DE BIBLIOTECA - DIBD/ESALQ/USP**

Borges, Larissa Braga Bueno

Aplicação de catalisador químico heterogêneo na transesterificação de misturas
etanólicas de óleo de soja / Larissa Braga Bueno Borges. - - Piracicaba, 2014.
127 p: il.

Dissertação (Mestrado) - - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", 2014.

1. Quantificação 2. Dicromato 3. Ésteres etílicos 4. Fosfato de potássio
Tribásico 5. Regeneração 6. Biodiesel I. Título

CDD 662.88
B732a

"Permitida a cópia total ou parcial deste documento, desde que citada a fonte - O autor"

AGRADECIMENTOS

Ao meu amado marido, René Borges, pela maior e melhor aventura de todas. Que você se orgulhe, tanto quanto eu, dos frutos de nossa dedicação, parceria e confiança.

À minha família querida, mãe, pai, irmão, irmã e avó, por todo o amor e apoio mesmo à distância.

À Prof.^a. Dr.^a. Marisa Regitano d'Arce, minha orientadora e amiga, pelos ensinamentos pessoais e profissionais que vou levar comigo por toda a vida.

À Prof.^a Dr.^a Thaís Vieira pelo acolhimento, risadas e por todo o direcionamento ao longo do trabalho.

Aos queridos estagiários de iniciação científica Lucas, Grasiela e Daphnnie, pela maravilhosa companhia e oportunidade de aprender com vocês durante esses anos. Obrigada pela dedicação e amizade.

À equipe do Laboratório de Óleos e Gorduras pelo aprendizado e pelas amizades.

A todos os professores e funcionários da ESALQ/USP que, de alguma forma, contribuíram para a realização deste trabalho.

À Granol Indústria, Comércio e Exportação S.A. (Bebedouro-SP) pela doação da soja fresca laminada.

À CAPES pela concessão da bolsa de mestrado.

À FAPESP pela concessão do auxílio financeiro do projeto.

SUMÁRIO

RESUMO	9
ABSTRACT	11
1 INTRODUÇÃO	13
Referências	15
2 ASPECTOS TÉCNICOS DA PRODUÇÃO DE BIODIESEL	17
Resumo	17
Abstract	17
2.1 Biodiesel na substituição do diesel de petróleo	18
2.2 Transesterificação: componentes da reação	24
2.2.1 A matéria graxa: óleos vegetais e gorduras animais	28
2.2.1.1 Extração de óleo de soja	29
2.2.2 Álcool: aceitor de acila na transesterificação	32
2.2.3 Catálise de reações químicas	34
2.2.4 Catalisadores e vias catalíticas da transesterificação	35
2.2.4.1 Catálise homogênea alcalina	35
2.2.4.2 Catálise homogênea ácida	37
2.2.4.3 Catálise heterogênea	39
2.3 Métodos de quantificação de biodiesel	42
2.4 Conclusões	43
Referências	44
3 ADEQUAÇÃO E UTILIZAÇÃO DE METODOLOGIA ANALÍTICA COMO ALTERNATIVA NA QUANTIFICAÇÃO DO TEOR ÉSTERES EM AMOSTRAS DE BIODIESEL	55
Resumo	55
Abstract	55
3.1 Introdução	56
3.2 Material e Métodos	58
3.2.1 Material	58
3.2.2 Preparo das amostras	59
3.2.3 Cromatografia em camada delgada (CCD)	59
3.2.4 Quantificação de ésteres por espectrofotometria	61
3.2.5 Análise dos resultados	62

3.3 Resultados e Discussão	63
3.4 Conclusões.....	70
Referências	71
4 TRANSESTERIFICAÇÃO DE MISCELAS ETANÓLICAS DE ÓLEO DE SOJA SOB CATÁLISE HETEROGÊNEA DO FOSFATO DE POTÁSSIO TRIBÁSICO	73
Resumo.....	73
Abstract.....	73
4.1 Introdução	74
4.2 Material e Métodos	78
4.2.1 Material	78
4.2.2 Produção de misturas etanólicas de óleo de soja.....	79
4.2.3 Delineamento experimental	80
4.2.4 Transesterificação de misturas etanólicas de óleo de soja sob catálise heterogênea do fosfato de potássio tribásico	82
4.2.5 Análise qualitativa por cromatografia em camada delgada	83
4.2.6 Cálculo dos rendimentos	84
4.3 Resultados e Discussão	84
4.4 Conclusões.....	93
Referências	94
5 ENSAIOS DE REUTILIZAÇÃO DO FOSFATO DE POTÁSSIO TRIBÁSICO NA TRANSESTERIFICAÇÃO HETEROGÊNEA DE MISCELAS ETANÓLICAS DE ÓLEO DE SOJA	97
Resumo.....	97
Abstract.....	97
5.1 Introdução	98
5.2 Material e Métodos	99
5.2.1 Material	99
5.2.2 Transesterificação	100
5.2.3 Cálculo dos rendimentos	101
5.2.4 Tratamento dos catalisadores no pós-reacional	102
5.2.5 Análise preliminar por cromatografia em camada delgada	103
5.2.6 Análise quantitativa de resultados	104

5.2.7 Regeneração do catalisador.....	104
5.3 Resultados e Discussão	104
5.4 Conclusões	111
Referências.....	111
APÊNDICES	115

RESUMO

Aplicação de catalisador químico heterogêneo na transesterificação de mistelas etanólicas de óleo de soja

A produção de biodiesel em larga escala deve impulsionar a pesquisa e desenvolvimento de tecnologias mais limpas e de menor custo relacionadas à obtenção e controle de qualidade desse combustível. A extração de óleo de soja com o solvente etanol resulta na produção de uma miscela rica em óleo, semi-refinada, que pode ser diretamente esterificável para produzir ésteres etílicos, sem a necessidade de evaporação do solvente. A transesterificação de mistelas por catálise heterogênea pode adicionar os benefícios do reaproveitamento do catalisador. O objetivo deste trabalho foi promover a otimização da transesterificação de mistelas etanólicas ricas em óleo de soja sob catálise heterogênea do fosfato de potássio tribásico (K_3PO_4), analisar o rendimento obtido com reutilizações do catalisador recuperado e promover sua regeneração. Foi realizada a adequação de uma técnica para quantificação do teor de ésteres, envolvendo separação por cromatografia em camada delgada associada à análise de coloração por espectrofotometria. Amostras de biodiesel de teor de ésteres conhecido foram oxidadas pela ação do dicromato de potássio em ácido sulfúrico, quantificando-se a mudança de cor do reagente de laranja para verde. O dicromato ácido foi capaz de oxidar completamente a fração isolada de ésteres, determinando os teores corretamente, à variação máxima de 2,05%, estabelecendo uma relação fixa de 0,08 μ g de dicromato consumido para cada μ g de biodiesel. A transesterificação com K_3PO_4 foi otimizada, alcançando rendimentos de 96,4% nas condições de RM 1:12, catalisador 5% e agitação 400rpm em 100 minutos de reação. O K_3PO_4 é um catalisador prático, pois sua utilização não requer etapas de preparação, no entanto apresentou indícios de solubilização no meio reacional. Os rendimentos obtidos com catalisador reutilizado foram baixos para todos os tratamentos de lavagem, sendo a lavagem moderada o escolhido devido a menor variabilidade de massa recuperada após as reutilizações. O catalisador regenerado resultou em rendimentos de 58,72%, equivalente a 84% do obtido com catalisador novo. O K_3PO_4 teve sua atividade prejudicada pelos fenômenos de saponificação e emulsificação, exigindo que mudanças sejam realizadas para que sua reutilização seja viável. A utilização de catalisadores heterogêneos e mistelas etanólicas lipídicas tem o potencial para redução dos custos de produção devido a obtenção de óleo vegetal sem a necessidade de refino e ao reaproveitamento de catalisador.

Palavras-chave: Quantificação; Dicromato; Ésteres etílicos; Fosfato de potássio tribásico; Regeneração; Biodiesel

ABSTRACT

Application of a heterogeneous catalyst in the transesterification of ethanolic soybean oil miscellae

Large scale biodiesel production motivates research and development of cleaner low cost technologies related to the manufacture and quality control of this fuel. The extraction of soybean oil with the solvent ethanol results in the production of a rich in oil semi-refined miscella that can be directly esterified to produce ethyl esters, without the need of solvent evaporation. The transesterification of micellae by heterogeneous catalysis can add the benefits of reusing the catalyst. The aim of this work was to promote optimization of the transesterification of ethanolic soybean oil miscellae under heterogeneous catalysis of tripotassium phosphate (K_3PO_4), analyze the yield of reaction with reused catalyst and promote its regeneration. A technique for quantification of the ester content involving separation with thin layer chromatography and color analysis by spectrophotometry was also performed. Biodiesel samples of known ester content were oxidized by the potassium dichromate in sulfuric acid, and the change in color of the reagent from orange to green was quantified. The acid dichromate was able to completely oxidize the isolated fraction esters, correctly determining their content with a maximum variation of 2.05%, and revealing a fixed relation of 0,08 μ g of dichromate consumed per μ g of biodiesel. The transesterification with K_3PO_4 was optimized, reaching yields of 96.4% under the conditions of 1:12 molar ratio, 5% catalyst and 400rpm stirring in 100 minutes of reaction. The use of K_3PO_4 does not require preparation steps, but showed evidence of solubility in the reaction medium. Yields obtained with reused catalyst were low for all treatments, being the moderate washing (LM) chosen due to lower variability of mass recovered after reuses. The regenerated catalyst resulted in yields of 58.72%, equivalent to 84% of that obtained with fresh catalyst. The K_3PO_4 had its activity impaired by saponification and emulsification phenomena, requiring changes to make its reuse feasible. The use of heterogeneous catalysts with ethanolic rich in oil miscellae has the potential to reduce production costs due to the production of vegetable oil without the need of refining and the reuse of solid catalyst.

Keywords: Quantification; Dichromate; Ethyl esters; Tripotassium phosphate; Regeneration; Biodiesel

1 INTRODUÇÃO

A extração a quente de óleos vegetais por solvente é o método mais eficiente de obtenção desse tipo de produto. Mundialmente o solvente empregado em processos industriais de extração é a hexana, uma mistura de compostos derivados do petróleo, de natureza apolar e altamente solúvel em óleo. Nesse método, são geradas mistelas de óleo em hexano que, posteriormente, serão concentradas através da total evaporação do solvente, obtendo-se assim o óleo vegetal bruto.

Ao longo dos anos o Laboratório de Óleos e Gorduras da ESALQ/USP estabeleceu como uma das principais linhas de pesquisa a extração de óleos vegetais utilizando o etanol como solvente alternativo ao hexano. Os estudos realizados por Regitano-d'Arce (1987, 1991) sobre a extração de óleo de girassol utilizando o álcool etílico como solvente serviram como base para o desenvolvimento deste tema no laboratório.

O etanol teve sua produção intensificada no Brasil a partir do programa Proálcool iniciado em 1975, estimulado pela crise do petróleo em 1970. Desde então o Brasil se consolidou como potência mundial produtora de etanol, dominando o processamento agrícola e industrial da cana-de-açúcar. Por se tratar de um produto de natureza renovável e de toxicidade, inflamabilidade e explosividade inferiores à do hexano, o emprego do etanol para a finalidade de extração gera entusiasmo no sentido do desenvolvimento de metodologias ambientalmente corretas. Podem ser somadas a esses fatores as propriedades de retirada de compostos polares indesejáveis, como ácido clorogênico e aflatoxina, dos farelos de girassol e amendoim, respectivamente (FONSECA; REGITANO-D'ARCE, 1993; REGITANO-D'ARCE; GUTIERREZ; GUNTHER, 1994). A polaridade do etanol impede sua total miscibilidade em óleo na ausência de aquecimento, o que possibilita a formação de dois produtos de extração: duas fases de mistelas etanólicas que se separam naturalmente por diferença de densidade, sendo uma pobre em óleo e outra rica em óleo.

A miscela pobre é reinserida em novas extrações posteriores na função de extrator (solvente). A miscela rica em óleo pode ser dessolventizada para obtenção do óleo bruto. Contudo, o elevado ponto de ebulição do etanol em relação ao hexano impõe maiores temperaturas de trabalho na extração e na etapa de

dessolventização de mistelas, aumentando assim o gasto energético total do processo.

A linha de pesquisa em biodiesel teve início no laboratório com o intuito de associar os conhecimentos em extração de óleo pelo etanol e da química das reações dos lipídeos. Neste sentido, os trabalhos de Tomazin Junior (2008) e Sangaletti (2012) comprovaram a viabilidade técnica da transesterificação direta de mistelas etanólicas em ésteres etílicos. Ou seja, o produto da extração de óleo com etanol foi eficientemente inserido de forma direta na cadeia de produção de biodiesel sem a necessidade de refino ou dessolventização da mistela. Até o momento os estudos de produção de biodiesel a partir de mistelas etanólicas de óleo de soja foram realizados utilizando catálise química homogênea pelo hidróxido de sódio e catálise enzimática com lipases imobilizadas. Rendimentos de até 97% de ésteres etílicos foram alcançados na presença de catalisador alcalino. Apesar de elevados rendimentos de biodiesel, o uso de catalisadores homogêneos apresenta como desvantagens a produção de resíduos provenientes da solubilização no meio e das sucessivas lavagens para remoção do catalisador, levando a um desperdício. De outro modo, eficientes catalisadores heterogêneos enzimáticos não produzem resíduos e podem ser reutilizados. Porém, o elevado custo para produzir lipases e o preparo de compostos heterogêneos inviabiliza a produção de biodiesel por esta via de reação.

Assim, o trabalho em questão buscou estudar a transesterificação de mistelas de óleo de soja produzidas no laboratório com o catalisador químico heterogêneo fosfato de potássio, uma vez que este composto pode ser prontamente utilizado sem o requerimento de etapas de preparação. Nesse sentido, as mistelas etanólicas de óleo de soja, uma matéria-prima lipídica de produção simplificada e alta qualidade, podem ser diretamente convertidas em ésteres etílicos pela catálise heterogênea, diminuindo o custo geral da produção de biodiesel.

O capítulo 2 apresenta uma revisão bibliográfica acerca da situação energética mundial e o papel do biodiesel nesse contexto. Métodos convencionais empregados na obtenção de óleo vegetal e biodiesel, as reações e os reagentes envolvidos no processo, bem como os catalisadores existentes para a produção de biodiesel também são apresentados neste capítulo. Além disso, as etapas de purificação e metodologias empregadas na quantificação de rendimentos em ésteres alquílicos são discutidas.

O capítulo 3 apresenta a adequação e ensaios de utilização de uma metodologia alternativa para a quantificação do rendimento em ésteres. Esse método alia a cromatografia em camada delgada à espectrofotometria buscando atender a necessidade em obter resultados de forma rápida e precisa frente à impossibilidade da utilização de métodos oficiais de cromatografia gasosa.

O capítulo 4 aborda a produção de biodiesel utilizando o catalisador fosfato de potássio tribásico na transesterificação direta de misturas etanólicas obtidas em laboratório. Foram analisadas as condições ótimas de reação para obtenção de rendimento máximo, utilizando um delineamento experimental e análise de gráficos de contorno.

O capítulo 5 apresenta ensaios de transesterificação de misturas com posterior reaproveitamento do catalisador fosfato de potássio. Neste segmento o desempenho do catalisador foi avaliado quanto ao rendimento em ésteres de biodiesel depois de seguidas reações com a mistura. Além disso, a regeneração do catalisador fosfato de potássio foi testada.

Referências

FONSECA, H.; REGITANO-D'ARCE, M.A.B. Aflatoxin removal of peanut meals with aqueous ethanol. **Scientia Agricola**, Piracicaba, v. 50, n. 1, p. 154-156, 1993.

REGITANO-D'ARCE, M.A.B.; LIMA, U.A. Emprego do álcool etílico na extração de óleo de sementes de girassol (*Helianthus annuus* L.). **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 7, n. 1, p. 1-14, 1987.

REGITANO-D'ARCE, M.A.B. **Extração de óleo de girassol com etanol: cinética, ácido clorogênico, fração insaponificável**. 1991. 145 p. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo, São Paulo, 1991.

REGITANO-D'ARCE, M.A.B.; GUTIERREZ, E.M.R.; GUNTHER, P.A.S. Estudo da cinética de extração do ácido clorogênico de tortas de girassol com etanol. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 14, n. 2, p. 149-159, 1994.

SANGALETTI, N. **Transesterificação química e enzimática de mistura etanólica de óleo de soja**. 2012. 141 p. Tese (Doutorado em Química na Agricultura e no Ambiente) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2012.

TOMAZIN JUNIOR, C. **Extração de óleo de soja com etanol e transesterificação etílica na miscela**. 2008. 64 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2008.

2 ASPECTOS TÉCNICOS DA PRODUÇÃO DE BIODIESEL

Resumo

A constante demanda por energia na sociedade moderna associada à escassez do petróleo resultou em uma crise estabelecida no setor de transportes. Esse fato impulsiona o interesse por combustíveis renováveis como o biodiesel e, consequentemente, em países como o Brasil com enorme capacidade produtora de matérias-primas. A soja ocupa posição de destaque mundial como matéria-prima fornecedora de óleo vegetal, mas espécies como colza e palma vêm sendo utilizadas com igual importância na Europa e Ásia, respectivamente. Grãos com menores teores de óleo em sua composição passam por processos industriais de extração que tradicionalmente utilizam hexano, um solvente altamente tóxico. Utilizando o etanol como solvente substituto ao hexano, são geradas misturas ricas em óleo que podem ser diretamente utilizadas na reação de transesterificação sem a necessidade de evaporação do solvente ou refino. A extração, utilizando o etanol como solvente alternativo traz benefícios técnicos, ambientais e econômicos à cadeia de produção de óleo e biodiesel no Brasil. O biodiesel é geralmente produzido por reação de transesterificação entre matéria lipídica esterificável e álcool de cadeia curta. Esta reação necessita da ação de um catalisador, que é usualmente uma base forte como NaOH ou KOH, os quais são dissolvidos entre os reagentes. Existem, no entanto, diversos compostos que podem atuar na catálise da reação sem que ocorra sua solubilização. Essa propriedade permite que o catalisador seja recuperado do meio reacional e reutilizado em reações posteriores. Com esta vantagem, o custo do catalisador é reduzido, bem como os gastos relacionados à purificação do biodiesel na busca de atender às especificações de qualidade regulamentadas pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). A ANP estabelece métodos oficiais para quantificação do teor de ésteres alquílicos e seus contaminantes, devendo ser cumpridas para que o biodiesel seja liberado para comercialização. Esses métodos utilizam equipamentos de alta precisão, muitas vezes inexistentes em plantas de produção de biodiesel de pequena escala, devido ao seu custo elevado. Desta forma, é preciso desenvolver técnicas mais acessíveis de avaliação da qualidade do biodiesel.

Palavras-chave: Petróleo; Transesterificação; Catálise; Quantificação

Abstract

The constant demand for energy in modern society associated with oil shortage resulted in a crisis established in the transportation sector. This fact drives the interest for renewable fuels such as biodiesel and, consequently, for countries like Brazil with huge production capacity of raw materials. Soybean occupies a prominent global position as a supplier of crude vegetable oil, but rapeseed and palm have been used with equal importance in Europe and Asia, respectively. Grains with lower oil content undergo industrial extraction processes traditionally using hexane, a highly toxic solvent. When ethanol is used as a solvent to substitute hexane,

ethanolic oil-rich miscelles are generated and can be directly inserted in the transesterification reaction without refining steps or solvent evaporation. The extraction using ethanol as an alternative brings technical, environmental and economic benefits to the oil and biodiesel production chain in Brazil. Apart from the esterifiable lipid material and the presence of an alcohol the conversion reaction biodiesel requires the action of a catalyst, which is usually a strong base such as NaOH or KOH readily dissolving among the reactants. There are, however, ongoing studies involving several compounds with catalytic activity that are not miscible in alcohol or oil. This property allows the catalyst to be recovered from the reaction medium and reused in subsequent reactions. With this advantage both the cost of catalysts and purification steps executed in order to meet the National Petroleum Agency specifications would be reduced. The agency also establishes methodologies for the quantification of the alkyl-ester content and its contaminants with which industrial producers of biodiesel must comply. These methods use high-precision equipment often lacking in small-scale production plants due to their high cost. The development of more accessible techniques for assessing the quality of biodiesel is necessary.

Keywords: Oil; Transesterification; Catalase; Quantification

2.1 Biodiesel na substituição do diesel de petróleo

Com o advento da sociedade moderna pós-Revolução Industrial a energia tornou-se o fator limitante para o desenvolvimento tecnológico. Consequentemente, o avanço das economias mundiais resulta em uma demanda maior na obtenção de energia e na eficiência de sua utilização. Exclusivamente para o setor de transportes, previsões mundiais indicam um aumento de 76% no consumo final energético até 2020 (DINCER, 2000; BRASIL, 2007).

O petróleo representa a parcela majoritária de 40% do consumo mundial de energia, sendo 62% exclusivamente destinado ao setor de transportes no suprimento de veículos e máquinas agrícolas (INSTITUTO DE ECONOMIA AGRÍCOLA - IEA, 2013). Mesmo com as previsões mais otimistas para utilização de reservas de petróleo, ou ainda que haja avanços tecnológicos permitindo maior capacidade de bombeamento em regiões detentoras de grandes reservas provadas, como Venezuela e Arábia Saudita, não se pode mudar o fato de que o petróleo é uma fonte de energia fóssil e irá se esgotar ainda dentro deste século (ESTADOS UNIDOS, 2013; KERR, 1998). Esta é a consequência maior de décadas de desenvolvimento de economias mundiais sobre um único pilar energético: o extrativismo desenfreado de um produto outrora abundante e de preço acessível.

Atualmente o retrato é diferente e preocupante, já que os preços do petróleo e de seus derivados encontram-se elevados, revelando uma realidade alarmante. Nenhum país está de fato preparado para eliminar completamente o uso de combustíveis derivados de petróleo e enfrentar uma nova fase energética suportada exclusivamente por fontes não fósseis (KERR, 1998; GOLDEMBERG; LUCON, 2007). No entanto, observa-se grande esforço em diversos países na pesquisa e desenvolvimento de tecnologias e também na criação de políticas em prol da implantação de sistemas de transporte alimentados por combustíveis alternativos, porém renováveis. A aposta geral tem como consenso a substituição gradual do diesel derivado de petróleo pelo biodiesel, um combustível biodegradável, que pode ser produzido a partir de matérias-primas vegetais largamente cultivadas em território nacional e internacional (DEMIRBAS, 2007; QUIAN et al., 2008).

Atualmente a Alemanha é responsável pela maior produção mundial de biodiesel, seguida pela França (PAULILLO et al., 2007; ESTADOS UNIDOS, 2013). Entre os maiores produtores encontram-se também Itália, Áustria, Dinamarca, Espanha e Polônia (ESTADOS UNIDOS, 2013). A alta produção de biodiesel pelos países da União Europeia é resultado de uma combinação de políticas governamentais focadas na redução de gases do efeito estufa, permitindo a comercialização e distribuição do biocombustível a preços competitivos ou ainda menores que o preço do diesel de petróleo (BOZBAS, 2008; ESTADOS UNIDOS, 2013). Essas políticas abrangem também as questões de importação de matérias-primas oleaginosas, buscando atender a demanda dos países europeus que nem sempre são supridas pelas principais oleaginosas existentes na região (colza/canola e algodão) (DEMIRBAS, 2007). Entre os principais produtos de importação utilizados na produção de biodiesel na Europa, os óleos de soja e de palma merecem destaque por contabilizarem aproximadamente 1,5 milhões de toneladas de óleo vegetal oriundo de países como o Brasil (ESTADOS UNIDOS, 2013). Esse montante revela o elevado potencial que o país possui para alcançar o *status* de potência mundial na produção de biodiesel, graças a sua capacidade de produção de matérias-primas e diversidade agrícola.

No Brasil a produção de biodiesel em larga escala foi iniciada a partir da implantação do Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB) em 2004, culminando na inclusão desse combustível na matriz energética brasileira sob regulação e fiscalização da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e

Biocombustíveis (ANP) (PAULILLO, 2007). A mistura de biodiesel no diesel, inicialmente apenas autorizada a um limite máximo de 2% pela MP Nº 214 em 2004, foi gradativamente elevada até o atual valor obrigatório de 6% de biodiesel adicionado a todo o diesel de petróleo comercializado, recentemente estabelecido pela Medida Provisória Nº 647 de 28 de maio de 2014 (BRASIL, 2004, 2014a). A mesma medida determina ainda a elevação da mistura para 7% a partir de novembro de 2014. Em 2013, a produção nacional de biodiesel foi de 2.917 mil m³, um aumento de 7,3% em relação ao ano anterior. Em dezembro de 2013, foram contabilizadas 58 usinas de biodiesel distribuídas ao longo do território nacional com capacidade instalada de 7.504 mil m³/ano (BRASIL, 2014b).

A partir das projeções de cenários energéticos - nacional e mundial - o Ministério de Minas e Energia apontou como diretriz central a priorização dos combustíveis renováveis, biodiesel e etanol, na substituição dos derivados líquidos do petróleo, em especial os derivados médios (diesel) e leves (gasolina). Atualmente os setores de transportes e agropecuário são os grandes demandantes de óleo diesel (BRASIL, 2007).

O biodiesel pode ser utilizado puro, diretamente no motor de combustão interna a diesel, ou ainda na forma de misturas com óleo diesel em qualquer proporção sem a necessidade de modificações no motor ou comprometimento do seu desempenho (VAN GERPEN, 2005; BERRIOS; SKELTON, 2008). A nomenclatura designada para essas misturas baseia-se no sistema BX, sendo X o volume em porcentagem de biodiesel misturado ao petrodiesel. O combustível B20, uma das misturas mais populares e de alta distribuição nos Estados Unidos e países da União Européia, possui 20% de biodiesel misturado a 80% de diesel de petróleo (SHI et al., 2006; WANG et al., 2000).

O biodiesel é definido como uma mistura de ésteres originados da reação entre triacilgliceróis e álcoois de cadeia curta contendo um ou dois carbonos em geral (RASHID; ANWAR, 2008). Existe uniformidade em sua natureza química, reservando, no entanto, alguma variabilidade à parcela de origem lipídica da molécula, principalmente em relação ao tamanho e número de insaturações das cadeias, o que pode ser explicado pelas diferentes matérias-primas vegetais e animais (NETTLES-ANDERSON; OLSEN, 2009; GRABOSKI; MCCORMICK, 1998). Os motores de combustão interna de ciclo diesel demandam combustíveis que apresentem moléculas detentoras de alto número de carbonos, número de cetano e

poder de lubrificação (PARENTE, 2003). O biodiesel, o petrodiesel, os óleos vegetais e as misturas entre eles são combustíveis que apresentam essa característica e, portanto, são elegíveis para serem utilizados nesse tipo de motor. Os exemplos de moléculas características para cada um desses produtos estão representados na Figura 2.1.

Figura 2.1 – Representação de hidrocarboneto característico para o diesel de petróleo, éster de ácido graxo característico para o biodiesel e triacilglicerol encontrado em óleos vegetais

Embora o motor de combustão interna tenha sido originalmente desenhado para receber óleos vegetais como combustível, sua utilização para esse fim já não é regulamentada ou recomendada. O uso contínuo de óleos vegetais diminui a vida útil do motor com a crescente formação de depósitos de carbono, entupimento de bicos e filtros além de apresentar um desempenho de combustão inferior quando comparado a outros combustíveis de menor viscosidade (RAMADHAS; JAYARAJ; MURALEEDHARAM, 2004; GRABOSKI, MCCORMICK, 1998; YAHIA; MARLEY, 1994).

Existem diferenças nas propriedades de combustão no motor entre o biodiesel e o diesel de petróleo, principalmente, referentes à temperatura, velocidade

na ignição e emissões resultantes. O ponto de fulgor, ponto de névoa e ponto de entupimento de filtro a frio são alguns dos parâmetros de avaliação dessas propriedades. O ponto de fulgor (*flash point*) é a temperatura mínima em que o combustível emite lampejo sobre ação de uma chama (BARROS, 2004). As propriedades de frio, ponto de névoa (*cloud point*) e ponto de entupimento de bico a frio (*cold filter plug point*), são a temperatura em que o biodiesel começa a cristalizar-se e a causar entupimento de um filtro de bico de injeção, respectivamente (IMAHARA; MINAMI; SAKA, 2006). Raheman e Ghadge (2008) reportaram a diminuição no desempenho geral de um motor abastecido exclusivamente com biodiesel B100 de óleo de mahua (*Madhuca indica*) em relação ao óleo diesel de alta velocidade sob as mesmas condições de operação. Esses resultados foram devidos à maior viscosidade e densidade características do biodiesel de óleo de mahua. No entanto, o mesmo desempenho foi alcançado quando os parâmetros de alimentação do motor com o combustível (tempo de injeção, maior volume de injeção) foram modificados para melhor adequação às características do B100 de óleo de mahua. Testes com misturas de até 20% com diesel de alta velocidade (B20) não geram variação significativa, uma vez que foi feita uma diluição do biodiesel no diesel. Este resultado está em concordância com a ideia de que as propriedades de escoamento do combustível são os fatores de maior influência do seu desempenho no motor.

O biodiesel apresenta um *flash point* que varia de acordo com a matéria-prima oleaginosa utilizada para produzir o biocombustível. Porém, os padrões de comercialização do biodiesel exigem que esse número seja superior a 130°C, um valor maior do que o do diesel convencional (RAHEMAN; GHADGE, 2008; SHARMA; SINGH; UPADHYAY, 2008). Isso torna o biodiesel um combustível mais seguro do que o diesel em relação à combustão sob ação de faísca durante o transporte ou armazenamento (DEMIRBAS, 2007). Algumas matérias primas como sebo bovino e outros óleos com maior composição de ácidos graxos saturados geram ésteres alquílicos com menor *cloud point*. Ou seja, tornam-se turvos devido à solidificação em temperaturas mais baixas e podem causar problemas de entupimento de bico a frio e outras adversidades relacionadas à diminuição na velocidade de escoamento do líquido (HILSDORF, 2004; RAMADHAS; JAYARAJ; MURALEEDHARAM, 2005; IMAHARA; MINAMI; SAKA, 2006; MA; HANNA, 1999).

A estabilidade do biodiesel é um fator a ser considerado, pois as moléculas de éster são passíveis de sofrerem reações indesejáveis como a hidrólise e oxidação,

favorecidas por longos períodos de armazenamento devido à presença de umidade ao contato com o oxigênio (MONYEM; VAN GERPEN, 2001). Os efeitos de ambas as reações resultam em queda da qualidade do produto final. A hidrólise de ésteres de biodiesel pode provocar corrosão no interior de motores devido ao aumento da acidez do combustível. Já a oxidação que ocorre nas insaturações de cadeias graxas do biodiesel resultará na formação de aldeídos, cetonas e outros compostos voláteis que diminuem a eficiência e vida útil do motor (SHARMA; SINGH; UPADHYAY, 2008; MONYEM; VAN GERPEN, 2001).

Diversos estudos reportam considerável redução na emissão de hidrocarbonetos, monóxido de carbono, material particulado e total eliminação de óxidos de enxofre na utilização de biodiesel B100 em lugar do diesel (DEMIRBAS, 2007; SHARMA; SINGH; UPADHYAY, 2008; ANTOLÍN et al., 2002). Diferentemente do diesel, o biodiesel apresenta átomos de oxigênio em suas moléculas (aproximadamente 10% de seu peso) o que pode contribuir para uma combustão mais completa, com menores emissões de monóxido de carbono (LIN; LIN, 2006; KNOTHE; DUNN, 2005). As emissões de dióxido de carbono em geral são reduzidas para motores alimentados por biodiesel, mas variam de acordo com a matéria prima oleaginosa utilizada (DEMIRBAS, 2007; RAMADHAS; JAYARAJ; MURALEEDHARAM, 2005). Alguns autores consideram também a vertente de neutralidade do biodiesel em relação ao ciclo de carbono, característica comum entre todos os biocombustíveis. Como são originados de fontes vegetais, a biomassa geradora de energia e de resíduos está constantemente sendo renovada em um curto período de tempo. Entende-se que a queima desses biocombustíveis não contribui com o acréscimo de novas moléculas de CO₂ na atmosfera, mas apenas repõe aquelas previamente retiradas pelos vegetais através dos processos fotossintéticos (VAN GERPEN, 2005; SHARIF HOSSAIN et al., 2008). Dessa forma, são emitidos “carbonos neutros”, os quais não são contabilizados por iniciativas de redução de gases do efeito estufa estimuladas pelo Protocolo de Quioto (COSTA, 2004).

Para que haja diminuição gradativa do uso de diesel para entrada do biodiesel, espera-se que ajustes relacionados ao armazenamento e ao comportamento do biodiesel de diferentes matérias-primas deverão ser realizados ao longo dos anos. Quaisquer fatores adversos são superados pelo potencial sustentável apresentado pela proposta do biodiesel. Com a utilização desse

combustível podem ser associadas cadeias produtivas de alimentos e bebidas pelos produtores de oleaginosas e sucroalcooleiros, assim como, o da infraestrutura de distribuição e, armazenamento, bem como os existentes motores de combustão a diesel (YUSUF; KAMARUDIN, YAAKUB, 2011; BASHA; GOPAL; JEBARAJ, 2009). Ainda, a possibilidade de reaproveitamento de resíduos (utilizando óleo de fritura e sebo bovino) e o característico ciclo de carbono fechado, conferem a esse biocombustível um caráter ecológico (VAN GERPEN, 2005).

2.2 Transesterificação: componentes da reação

Os triglicerídeos ou triacilgliceróis (TAG) são os reagentes primordiais para a produção de biodiesel. Originários de óleos vegetais e gorduras animais, os TAGs podem ser definidos como três moléculas de ácidos graxos esterificados a uma molécula do tri-álcool, o glicerol. A técnica mais utilizada para produzir biodiesel é denominada transesterificação ou alcoólise (LIN; LIN, 2006; KNOTHE; DUNN, 2005; BARNWALL; SHARMA, 2005). Na transesterificação cada ácido graxo ligado ao glicerol passa a esterificar-se a um mono-álcool, como metanol ou etanol. Sendo assim, esta reação envolve, de forma simplificada, a substituição do álcool esterificado à cadeia de ácido graxo (CANACKI; VAN GERPEN, 1999). Portanto, o biodiesel é uma mistura de ésteres alquílicos de ácidos graxos, em que cada molécula de triglicerídeo pode gerar três moléculas de éster e uma de glicerol livre. A equação química geral para a transesterificação é mostrada na Figura 2.2.

Figura 2.2 – Equação geral da reação de transesterificação

A reação de transesterificação ocorre mediante a ação de um fator que impulsiona a formação dos produtos (ésteres alquílicos e glicerol). Esse fator é, na maioria das vezes, um catalisador homogêneo ou heterogêneo. Há estudos sobre a

transesterificação não-catalítica em que se utiliza tecnologia de fluidos supercríticos em escala laboratorial, na qual as condições aplicadas de alta pressão, temperatura e razão molar álcool/ óleo são a força motriz na conversão de triacilgliceróis em ésteres alquílicos (ANITESCU; DESHPANDE; TAVLARIDES, 2008; D'IPPOLITO et al., 2007; BERTOLDI et al., 2009).

Independente do tipo do fator catalítico utilizado ocorre quebra da ligação éster no triglicerídeo com o objetivo maior de retirada da parcela alcoólica, representada anteriormente pelo glicerol, em favor da substituição por um mono-álcool. Por esta razão a transesterificação é idealizada como forma de transformação de óleos vegetais em produtos lipídicos de viscosidade inferior e mais adequados à utilização em motores de combustão interna (SUAREZ et al., 2007, BASHA; GOPAL; JEBARAJ, 2009).

Quando analisada mais intrinsecamente, a transesterificação de triglicerídeos é um conjunto de três reações reversíveis e consecutivas, possuindo seis constantes de velocidade ao todo (MA; HANNA, 1999; MARCHETTI; MIGUEL; ERRAZU, 2007; MEHER; VIDYA SAGAR; NAIK, 2006). A cada etapa, uma ligação éster é rompida no triglicerídeo para formar dois produtos: uma molécula de biodiesel e uma molécula de glicerol ligado. Este último será o reagente da reação seguinte, até que a conversão completa contabilize uma molécula de glicerol livre e três moléculas de ésteres (Figura 2.3). A velocidade da transesterificação é determinada pela soma das velocidades das três reações que a compõem (CALDAS; SILVA, ROCHA, 2009).

Figura 2.3 – Conjunto de reações que compõem a transesterificação

Além de TAGs, os óleos vegetais e gorduras animais apresentam ácidos graxos livres (AGL) em sua composição em quantidades minoritárias. Algumas condições reacionais que impulsionam a transesterificação podem favorecer a esterificação de ácidos graxos, resultando na ocorrência paralela de ambas as reações (PISARELLO; OLLALA, QUERINI, 2013). A esterificação consiste na reação de um ácido graxo com uma molécula de álcool, resultando na formação de um éster de ácido graxo e uma molécula de água.

Figura 2.4 – Reação de esterificação de um ácido graxo

Independentemente dos reagentes utilizados, a transesterificação é afetada pela quantidade de catalisador, razão molar entre álcool e óleo, temperatura e

agitação (MARCHETTI; MIGUEL; ERRAZU, 2007; COLUCCI; BORRERO; ALAPE, 2005):

De um modo geral, todas as reações químicas são influenciadas pelas condições do próprio sistema. Dessa forma, os parâmetros de reações em escala laboratorial e industrial podem ser modulados com o objetivo de se obter produtos de qualidade com maior eficiência. A esse processo dá-se o nome de otimização, e os melhores parâmetros de reação são obtidos a partir de análise estatística. Na literatura são comumente encontrados trabalhos que buscam desenvolver protocolos de otimização para obter ésteres alquílicos, utilizando determinado conjunto de reagentes e condições reacionais (RASHID; ANWAR, 2008; QUIAN et al., 2008; GUAN; KUSAKABE; YAMASAKI, 2009).

A reação de transesterificação pode ser realizada utilizando diversos tipos de óleo como soja, canola, girassol, milho, algodão, entre outros (RAMADHAS; JAYARAJ; MURALEEDHARAM, 2005; SHARMA; SINGH; UPADHYAY, 2008; PAULA et al., 2011). De forma análoga, a escolha entre os vários tipos de catálise e de álcool (geralmente etílico ou metílico) compõe o leque de reagentes passíveis de emprego na cadeia produtiva de biodiesel. Cada um deles exige peculiaridades na metodologia aplicada e apresenta vantagens e desvantagens de uso.

Outras técnicas relacionadas à produção de combustível derivado de óleos vegetais são a pirólise, as micro-emulsões e misturas ou *blends* (LEUNG; WU; LEUNG, 2010; MA; HANNA, 1999; ZABETI; WAN DAUD; AROUA, 2009). A pirólise, ou craqueamento térmico de óleos, envolve a quebra de triglicerídeos através da aplicação de calor na ausência de oxigênio, produzindo hidrocarbonetos análogos ao diesel de petróleo e gasolina (SUAREZ et al., 2007; DUPAIN et al., 2007). Dentre estas, é a única técnica que envolve reações químicas e alteração da estrutura de triglicerídeos. Os equipamentos de craqueamento térmico, no entanto, possuem um elevado custo inicial e geram moléculas de baixo valor agregado, tornando esta técnica altamente inviável (MA; HANNA, 1999).

Já o uso de micro emulsões tem como objetivo a diminuição da viscosidade de óleos através da mistura com solventes (tipicamente metanol, etanol e butanol), para formar coloides estáveis com partículas de 1-150nm (CZERWINSKI, 1994; RAMADHAS; JAYARAJ; MURALEEDHARAM, 2004). De forma análoga às micro-

emulsões, a produção de *blends* entre óleos vegetais e diesel busca melhorar as propriedades de difusão e lubrificação do combustível no motor. Ambas apresentam resultados insatisfatórios quando implementadas em longo prazo devido ao dano causado ao motor pela polimerização de óleos vegetais que causam depósitos, obstruções e ignição irregular (FUKUDA; KONDO; NODA, 2001; SHARMA; SINGH; UPADHYAY, 2008; BARNWAL; SHARMA, 2005).

2.2.1 A matéria graxa: óleos vegetais e gorduras animais

Óleos vegetais e gorduras animais, em geral, são compostos principalmente por triacilgliceróis, totalizando em média 95% da composição lipídica de óleos brutos (GUNSTONE; HARWOOD; DIJKSTRA, 2007).

As gorduras animais empregadas na cadeia produtiva de biodiesel compreendem materiais de natureza residual que não são destinados à alimentação, e recebem genericamente o nome de sebo. Esta gordura é retirada de resíduos dos cortes de bovinos e suínos após o abate e é devidamente separada de proteínas sólidas e água através de processos térmicos e químicos (PEARSON; DUTSON, 1988; LOPES, 2006). Atualmente, o biodiesel de sebo bovino representa 22% da produção nacional, sendo a segunda matéria-prima de maior importância no Brasil, perdendo apenas para o óleo de soja (77%) (BRASIL, 2014). Porém, a disponibilidade do sebo para emprego na produção de biodiesel é limitada, pois se trata de um resíduo do abate, e é dependente de sistemas de aproveitamento nos abatedouros e de distribuição às usinas.

Os óleos vegetais provenientes de grãos são os mais comumente utilizados na produção de biodiesel no mundo, sendo obtidos através de prensagem ou extração com solvente (DORSA, 2004). A escolha entre essas duas técnicas dependerá do teor de óleo existente na matéria-prima. Sendo assim, a prensagem é o método mais indicado para grãos com composição em óleo acima de 30% do peso total, também conhecidos como oleaginosos. Dentre os grãos oleaginosos podem ser destacados o girassol, a canola, a linhaça e o gergelim. Grãos cuja fração amilácea é de importância comercial como milho, trigo e arroz são classificados como cereais. Já as culturas de amendoim e soja apresentam alto teor proteico e

são denominadas leguminosas, existindo um grande interesse da indústria de alimentos e rações na obtenção dos componentes desta porção após a extração do óleo (REGITANO-D'ARCE, 2006; DORSA, 2004). Espécies como a soja, o café e o algodão apresentam em média teores de matéria graxa inferiores a 20% e são matérias-primas para as quais a extração com solvente é a mais adequada (SALUNKHE, 1992).

Existe imensa variedade de cultivares oleaginosos, comestíveis e não comestíveis, que estão distribuídos ao redor do globo e viabilizam tecnicamente a produção de biodiesel. Há destaque para o dendê ou palma (*Elaeis guineenses*) devido ao alto teor de óleo produzido pelo fruto somado ao grande número de áreas plantadas mundialmente ao longo da linha do Equador (GUI; LEE; BHATIA, 2008; YEE; et al., 2009; ABDULLAH, et al., 2009). Da mesma forma, a colza ocupa posição de liderança entre as matérias-primas utilizadas em países da Europa (KNOTHE; DUNN, 2005). A soja apresenta reduzida produção de óleo por hectare plantado assim como um baixo teor de óleo (aproximadamente 20%) quando comparada a matérias-primas como colza e palma (BASIRON, 2007; GUI; LEE; BHATIA, 2008; STATTMAN; BINDRABAN; HOSTES, 2008). No entanto, a importância comercial e nutricional de sua fração proteica, a flexibilidade das condições de plantio e a ampla aceitabilidade da *commodity* nos mercados internacionais fazem com que seja atualmente a espécie de maior produção mundial (UNIDO, 1989; FEARNside, 2001).

Existem diversas associações de métodos que podem ser empregados industrialmente na obtenção de óleos vegetais. Os mesmos variam de acordo com a escala de produção, o capital investido na infraestrutura, mas principalmente relacionam-se com o tipo de matéria-prima em questão. Depois de realizada a obtenção do óleo, este passará por etapas de purificação que somadas recebem o nome de refino.

2.2.1.1 Extração de óleo de soja

A extração pelo uso de solventes é o método mais eficiente de obtenção de óleos e por isso é também o mais utilizado industrialmente. Mais especificamente, a

extração industrial de óleo de soja é realizada pelo uso da hexana a quente (uma mistura de hidrocarbonetos, cujo principal componente é o hexano), produzindo mistelas (mistura de óleo e solvente). A extração é associada a etapas de preparo dos grãos de forma a se alcançar o esgotamento máximo de óleo (REGITANO-D'ARCE, 2006).

O princípio da extração por solvente baseia-se no gradiente de concentração existente entre a miscela extratora (menor teor de óleo) e a massa de grãos (maior teor de óleo). A temperatura age na cinética do processo, aumentando a eficiência da retirada do óleo no interior dos esferossomos do grão e sua passagem para o solvente (LUTHRIA, 2004; REGITANO-D'ARCE, 2006).

O óleo de soja bruto obtido por métodos convencionais de extração por solvente contém altos níveis de fosfolipídeos, também chamados de gomas. Os fosfolipídeos são componentes indesejáveis para óleos destinados à alimentação, bem como para aqueles que serão utilizados na cadeia de produção de biodiesel (JUNG; YOON; MIN, 1989). Nessa categoria também se enquadram os ácidos graxos livres e compostos primários e secundários da oxidação lipídica como peróxidos, aldeídos e cetonas (MEHER; VIDYA SAGAR; NAIK, 2006). Todos esses compostos obtidos no processo de extração de óleo são reduzidos à mínimas quantidades durante as etapas de refino do óleo bruto.

A extração de óleo de soja com etanol foi utilizada em meados de 1930 pela companhia South Manchuria Railway em Dairen, Manchuria, com o desenvolvimento de uma planta extratora pioneira (OKATOMO, 1937). Posteriormente, foram postuladas investigações da cinética de extração de óleo de soja com etanol e os fatores que afetam seu rendimento (BECKEL; BELTER; SMITH, 1946, 1948a, 1948b; BECKER, 1978). A extração de óleos vegetais com etanol promove a formação de mistelas oleosas em etanol de maior intensidade de cor que aquelas obtidas na extração com hexano (BECKEL; BELTER; SMITH, 1948a). As mistelas etanólicas separam-se naturalmente em duas fases após o resfriamento: uma densa, rica em óleo e uma fase superior, majoritariamente etanólica. A fase inferior possui 6-8% de etanol e cerca de 90% de óleo de soja e é denominada miscela rica (*rich-in-oil miscella*). A fase superior apresenta aproximadamente 90% de etanol,

1,5% de lipídeos e denominada miscela pobre (BECKEL; BELTER; SMITH, 1948b; SANGALETTI-GERHARD, 2014).

Sob aquecimento, o etanol como solvente de extração é capaz de atingir a mesma eficiência alcançada com o hexano em processos convencionais (BECKEL; BELTER; SMITH, 1946). No entanto, a alta temperatura de trabalho, próxima ao ponto de ebulição do etanol (78°C), torna o processo energeticamente desfavorável. Este fato é agravado pela posterior necessidade de dessolventização da miscela e ainda destilação do álcool para retirada de água residual extraída dos grãos (RAO; ARNOLD, 1956). A reinserção da miscela pobre produzida durante a extração foi a alternativa encontrada para a viabilização energética da extração com etanol (RAO; ARNOLD, 1958; REGITANO-D'ARCE; LIMA, 1987; REGITANO-D'ARCE, 1991). Dessa forma, a miscela pobre gerada durante a extração pode ser utilizada como solvente em um próximo ciclo, evitando assim o desperdício de etanol anidro e eliminando completamente a etapa de destilação para recuperação do etanol. Com a separação de fases, a miscela pobre promove o arraste de substâncias de maior polaridade como fosfolipídeos (0,4%), água e ácidos graxos livres (0,7%) devido à elevada concentração de álcool etílico em sua composição (90%). Pode-se afirmar, portanto que a miscela pobre promove o semi-refino da miscela rica (SANGALETTI, 2012; NIEH; SNYDER, 1991).

A extração com o etanol produz farelos de soja de coloração clara, devido à alta afinidade desse solvente com compostos de cor e fosfolipídeos (BECKEL; BELTER; SMITH, 1948b). O etanol é capaz também de remover “*off flavors*”, saponinas, compostos nitrogenados e outros fatores indesejados, produzindo um farelo de excelentes características organolépticas para destinação à alimentação humana e animal (BECKEL; SMITH, 1944; BECKEL; BELTER; SMITH, 1948b).

O etanol como solvente de reação vem sendo utilizado apenas como objeto de estudo em projetos de pesquisa, sem aplicação comercial observada. As plantas extratoras industriais que utilizam a hexana não são estruturalmente adaptadas para atender também ao processo com etanol no qual se faz a reinserção da miscela pobre como solvente de extração. Sem esta etapa, a dessolventização das misturas etanólicas rica e pobre inviabilizam o processo energeticamente devido ao alto ponto de ebulição do etanol (EMBRAPA, 2011).

Cater et al. (1974) produziram óleo de soja em um processo de extração com água. A agitação e moagem envolvidas geraram uma emulsão óleo em água posteriormente centrifugada resultando em uma fase oleosa totalmente separada da fase aquosa que contém proteínas, carboidratos e sais solubilizados. Um procedimento semelhante foi utilizado com sucesso na extração de óleo de girassol a partir de sementes íntegras (HAGENMAIER, 1974). No entanto, a extração aquosa de óleo apresentou menor eficiência (até 95%) em comparação a processos convencionais com solventes orgânicos. Os autores reportaram também a frequente formação de emulsões, dificultando a separação de fases e o maior potencial para contaminação microbiológica dos materiais, devido à alta umidade das condições de trabalho.

Os avanços científicos no campo de extração trouxeram uma conscientização para o estudo do uso de solventes de menor toxicidade do que o hexano (JOHNSON; LUSAS, 1983). Além disso, este segmento de pesquisa busca valorizar a qualidade e as características organolépticas do óleo e do farelo produzido, através do potencial de eliminação de compostos indesejáveis como pigmentos, moléculas que conferem sabor desagradável (*off flavors*) e compostos tóxicos, utilizando solventes alternativos e de diferente polaridade, como o etanol e a água (BECKEL; SMITH, 1944; CATER et al., 1974; HRON; KOLTUN; GRACI, 1982). Os solventes de extração devem permanecer inertes quanto à interação química com óleo vegetal e seus componentes minoritários, sendo a diferença na solubilidade o fator que distingue a capacidade extratora de cada solvente em particular (BECKEL; BELTER; SMITH, 1948a; JOHNSON; LUSAS, 1983).

2.2.2 Álcool: aceitor de acila da transesterificação

Na produção de biodiesel o álcool tem o papel de substituir o glicerol na nova molécula de éster, conferindo menor viscosidade ao biodiesel em comparação ao óleo vegetal, entre outras propriedades (LI et al., 2013). Portanto é de interesse que os álcoois utilizados possuam uma cadeia carbônica curta.

Comercialmente utiliza-se metanol ou etanol para essa finalidade. Em países da Europa somente o metanol é utilizado devido à sua abundância e baixo custo (SHARMA; SINGH; UPADHYAY, 2008; ZABETI; WAN DAUD; AROUA, 2009). Já em países como os Estados Unidos e Brasil o uso do etanol é favorável pelo extenso

plantio de cultivares com alta porção amilácea ou sacarídea (milho e cana-de-açúcar, respectivamente), permitindo a obtenção do bioetanol em larga-escala (GOLDEMBERG; COELHO; GUARDABASSI, 2008; QUINTERO et al., 2008). O etanol tem a vantagem de ser um combustível renovável, não tóxico o que reforça a característica sustentável da produção de biodiesel.

Pesquisas foram realizadas também utilizando butanol na transesterificação em comparação com os álcoois metílicos e etílico. Os resultados mostraram que à temperatura próxima ao ponto de ebulição de cada álcool (60°C, 75°C e 114°C para o metanol, etanol e butanol, respectivamente) a taxa de conversão inicial foi maior para o butanol. No entanto, após 1 hora de reação, os rendimentos para os três álcoois foram semelhantes (96-98%). Com isso, os pesquisadores determinaram que a temperatura possuía influência no controle da reação ao invés do tipo de álcool utilizado, principalmente para a catálise ácida. Isso foi confirmado após identificação de taxa de conversão similares em experimentos conduzidos a 65°C para cada tipo de álcool. (FREEDMAN; PRYDE; MOUNTS, 1984). À temperatura ambiente, o butanol apresentou menor taxa de conversão, indicando alta dependência da temperatura na reatividade da molécula devido ao maior tamanho em relação aos álcoois metílico e etílico (ZHOU; KONAR; BOOCOCK, 2003; SARAVANAN et al., 2010).

Devido à reversibilidade das reações que compõem a transesterificação de uma molécula de triacilglicerol, a quantidade de álcool inserida no meio reacional deve ser superior à medida estequiométrica da reação que é de 3:1 (álcool/ óleo) (Fig. 2.2) (STAVARACHE et al., 2003; RAMADHAS; JAYARAJ; MURALEEDHARAM, 2005). Ou seja, um excesso de álcool é necessário para deslocar o equilíbrio químico da reação e favorecer a formação dos produtos (MEHER; VIDYA SAGAR; NAIK, 2006; SAMIOS et al., 2009).

O metanol possui um átomo de carbono (CH_3OH), sendo, portanto um composto de polaridade inferior ao etanol. Essa característica resulta na melhor separação de fases entre o glicerol e os ésteres metílicos após a reação de transesterificação. O etanol, com dois átomos de carbono, tende a formar emulsões muito mais estáveis amparadas pelas espécies mono- e di-glicerídeos, dificultando a decantação do glicerol (ZHOU; KONAR; BOOCOCK, 2003).

2.2.3. Catálise de reações químicas

No decorrer de todas as reações químicas ocorre uma configuração estrutural de máxima energia, denominada estado de transição, representada pelo símbolo $\ddagger$. Essa teoria afirma que a passagem dos reagentes pela configuração de máxima energia é o fator determinante para a velocidade de reação. A diferença entre as energias livres dos reagentes e do estado de transição é $\Delta G^\ddagger$ e representa a energia-livre de ativação necessária para que ocorra a reação direta (ALLINGER et al., 1976).

Catalisador é o nome designado a qualquer composto que acelere determinada etapa de uma reação química de modo que não haja alteração em sua própria composição química. Isto significa que uma mesma reação sob ação de um catalisador tem a barreira energética do estado de transição ($\Delta G^\ddagger$) reduzida, resultando no aumento da velocidade da reação. A Figura 2.6 demonstra os estados de energia envolvidos em uma reação catalisada e não catalisada. Os tipos de catálise são variados, mas todos envolvem a diminuição da energia de ativação necessária para formação de produtos.

Figura 2.6 – Diagrama de energia de uma reação na presença e na ausência de catalisador. Fonte: adaptado de Allinger et al. (1976)

2.2.4 Catalisadores e vias catalíticas da transesterificação

Como anteriormente citado, a transesterificação de óleos em ésteres alquílicos é uma reação frequentemente realizada pelo auxílio de catalisadores. Atualmente são conhecidos inúmeros catalisadores passíveis de serem empregados na transesterificação de óleos e gorduras para a produção de biodiesel. Entre eles destacam-se os catalisadores químicos como os álcalis metálicos (hidróxidos de sódio e potássio), os ácidos fortes (sulfúrico e clorídrico), as zeólitas, os sais metálicos e os catalisadores enzimáticos (lipases).

Os catalisadores são separados por classes de acordo com o mecanismo de reação, isto é, são classificados como catalisadores homogêneos e heterogêneos quando estão presentes na mesma fase dos reagentes ou em uma fase diferente, respectivamente.

2.2.4.1 Catálise homogênea alcalina

Este é o tipo de catálise amplamente adotada para a produção de biodiesel comercial. A catálise alcalina é a mais utilizada devido ao baixo custo de obtenção dos hidróxidos e alcoolatos de sódio e potássio e pela alta eficiência (rendimento por tempo de reação) deste tipo de processo (KNOTHE; DUNN, 2005; MARCHETTI; MIGUEL; ERRAZU, 2007; CANACKI; VAN GERPEN, 1999).

Freedman, Pryde e Mounts (1984) foram alguns dos autores pioneiros no estudo da cinética envolvida na catálise alcalina de óleos vegetais, utilizando os álcalis hidróxido de sódio e potássio (NaOH e KOH). Neste trabalho, foram investigadas as influências dos seguintes parâmetros: quantidade de catalisador, razão molar entre álcool e óleo, teor de água e de ácidos graxos livres na matéria-prima, bem como o efeito do tempo de reação. Os autores alcançaram conversões acima de 99% de ésteres metílicos, revelando o alto poder catalítico dos compostos alcalinos.

A reação de transesterificação com álcalis fortes, como o NaOH ou KOH, exige diluição prévia desses compostos em álcool para formar os alcoóxidos de sódio ou potássio, respectivamente, e água como sub-produto (Figura 2.7). Os alcoóxidos metálicos, espécies altamente reativas, promovem o ataque nucleofílico à carbonila esterificada dos triglicerídeos, desencadeando o mecanismo do

rompimento da ligação éster para retirada do grupo de saída, isto é, primeiramente o diacilglicerol e em um segundo momento o monoacilglicerol (Figura 2.7).

Além da reação principal, os ácidos graxos livres, presentes em maior concentração em óleos brutos, reagem com os álcalis formando sabões e água até a neutralização completa (REDDY et al., 2006; PISARELLO; OLLALA, QUERINI, 2013). Essas reações ocorrem paralelamente à transesterificação e consomem parcelas do catalisador básico, diminuindo sua eficiência. Deste modo, os alcoolatos de sódio ou potássio previamente desidratados são comercializados e utilizados diretamente em óleo de alta qualidade, evitando assim a formação de sabões e emulsões (KNOTHE; DUNN, 2005; PREDOJEVIC, 2008).

Figura 2.7 – Mecanismo de transesterificação de triglicerídeos utilizando catalisadores básicos

Zhou, Konar e Boocock (2003), investigaram a catálise básica na transesterificação de óleo de canola e girassol, utilizando um co-solvente para aumentar a miscibilidade entre os reagentes. Foram obtidos 99,4% e 98,6% de conversão com metanol e etanol, respectivamente nas condições de 1,4 % KOH a 23°C, razão molar de 25:1 álcool/óleo e 20 minutos de tempo de reação. Também com óleo de girassol, Antolín et al. (2002), alcançaram 96% de rendimento com 0,28% de KOH em metanol a uma razão molar de 9:1 e temperatura de 70°C na transesterificação de óleo de girassol.

Os álcalis apresentam rapidez e eficiência na conversão de óleos vegetais em biodiesel, entretanto a natureza desses compostos exige uma alta qualidade na matéria-prima utilizada. Os AGL presentes nos óleo vegetais reagem prontamente

com bases fortes, formando sabão. Ainda, a presença de fosfolipídeos e água auxiliam na emulsificação e saponificação, paralelas à transesterificação (JACOBSON et al., 2008). Reações entre álcalis e óleos que apresentam alto teor desses compostos podem obter um alto índice de conversão, no entanto a quantidade requerida de catalisador é maior devido às perdas na formação de produtos indesejados. A separação do glicerol e purificação do biodiesel são também dificultadas (FREEDMAN, PRYDE E MOUNTS, 1984). Por este motivo, a transesterificação homogênea básica de matérias-primas com elevado teor de ácidos graxos livres (>1%) e água (>0,3%) não é recomendada, como é o caso dos óleos residuais de frituras, gorduras animais e óleos brutos (NABI et al., 2006; CRABBE, 2001; FREEDMAN; PRYDE; MOUNTS, 1984; MA; HANNA, 1999;).

Sangaletti-Gerhard et al. (2014) comprovaram a viabilidade de transesterificação de misturas etanólicas pela catálise homogênea alcalina do ponto de vista técnico e energético. Os resultados demonstraram conversões de até 97,2% sob os parâmetros de razão molar de óleo/álcool 1:12, NaOH (0,6% m/v) a 30°C. Esse estudo consolidou o processo de transesterificação direta de misturas via catalisador homogêneo alcalino, abrindo espaço para maiores investigações sobre outros tipos de catálise utilizando misturas ricas em óleo.

2.2.4.2 Catálise homogênea ácida

A catálise ácida homogênea é utilizada principalmente quando a composição química da matéria-prima torna o uso da catálise alcalina desfavorável, como no caso de óleos de baixa qualidade (CAO et al., 2008).

Em geral, utilizam-se os ácidos sulfúrico, sulfônico ou clorídrico nesse tipo de processo (CANACKI; VAN GERPEN, 1999; COLUCCI; BORRERO; ALAPE, 2005). A catálise ácida exige maiores tempos de reação do que a alcalina para obtenção de rendimentos industrialmente aceitáveis (SAMIOS et al., 2009). Crabbe e colaboradores (2001) conduziram a transesterificação ácida de óleo bruto de palma, obtendo 99,7% em ésteres metílicos, utilizando 5% de H₂SO₄, razão molar metanol:óleo de 40:1 a 95°C por um período de 9 horas de reação.

A equipe de Saravanan (2010) trabalhou com a transesterificação ácida do óleo de Mahua (*Madhuca indica*), uma matéria-prima que apresentou teor de 14% em ácidos graxos livres. Os melhores resultados, em torno de 95% de rendimento, foram alcançados utilizando butanol em razão molar butanol:óleo de 7,5:1, à temperatura de ebulição (118°C), 6% de H₂SO₄ durante 5 horas de reação.

Na tentativa de otimizar a produção de biodiesel de matérias-primas de elevada acidez, alguns estudos fizeram a associação de processos de esterificação dos ácidos graxos livres em meio ácido à transesterificação em meio alcalino, alcançando bons rendimentos em reduzidos tempos de reação (GHADGE; RAHEMAN, 2005; WANG et al., 2007; WAN OMAR et al., 2009). Assim, a esterificação ácida é utilizada como pré-tratamento do óleo anterior à reação de transesterificação por catalisadores alcalinos (LEUNG; WU; LEUNG, 2010). A equipe de Tiwari (2007) produziu biodiesel a partir de óleo bruto de pinhão-mansão (*Jatropha curcas*) contendo 14% de ácidos graxos livres (AGL) em sua composição. A esterificação em meio de uma razão volumétrica de 0,28 metanol/óleo e 1,43% H₂SO₄ (v/v), reduziu o teor de AGL do óleo para níveis inferiores a 1% em 88 minutos de reação. Posteriormente, 95% de ésteres de biodiesel foram obtidos na transesterificação em metanol (0,20% v/v) e KOH (0,55% m/v) durante um tempo de reação de 24 minutos.

O mecanismo de reação, diferentemente da catálise alcalina, envolve a ativação da carbonila do éster de triglicerídeo pelos prótons em solução, onde a formação do carbocátion permite a ação de entrada do álcool, um nucleófilo fraco. Após a formação do intermediário tetraédrico, ocorre transferência do próton para o grupo de saída, a molécula de diglicerídeo, e regeneração do catalisador ácido.

Figura 2.8 – Mecanismo da transesterificação de triglicerídeos utilizando catalisadores ácidos. Fonte: adaptado de Meher, Vidya Sagar e Naik (2006)

As vantagens do uso de catalisadores homogêneos relacionam-se também com a capacidade de total solubilização no meio reacional, realizando o processo inteiramente em fase líquida. A mistura intrínseca dos reagentes favorece a cinética da reação. No entanto, essa mesma característica também dificulta o processo de purificação dos produtos e a recuperação do catalisador.

2.2.4.3 Catálise heterogênea

O maior interesse envolvido no uso de catalisadores sólidos heterogêneos está relacionado à facilidade na recuperação desses compostos através de filtração, possibilitando seu possível reuso em reações subsequentes (ZABETI; WAN DAUD; AROUA, 2009). Ou seja, os processos de purificação dos produtos finais – biodiesel e glicerol – são facilitados e ainda, o custo relativo à reposição de catalisadores é reduzido.

Independentemente do composto utilizado, a catálise heterogênea ocorre na superfície do sólido químico que possui ação catalítica (MOOTABADI et al., 2010). No caso da transesterificação, as moléculas de álcool e de triglicerídeo envolvidas

na reação devem ser, portanto, reunidas momentaneamente em um sítio catalítico e posteriormente liberadas já na forma de produtos (RAHAYU; MINDARYANI, 2009).

Com a elucidação do mecanismo envolvido, concluiu-se que a catálise heterogênea possui uma cinética dependente do fenômeno de transferência de massas dos reagentes (álcool e óleo) até a superfície do catalisador, o que revela a importância das condições de agitação neste tipo de processo. (MOOTABADI et al., 2010; LEUNG; WU; LEUNG, 2010).

Atualmente sabe-se que a atividade catalítica dos compostos heterogêneos químicos está baseada na quantidade e força dos seus sítios ácidos e básicos de Brönsted e Lewis (AUROUX, 2002). Tomando-se um óxido como exemplo observa-se que o metal possui carga virtual positiva, caracterizando um sítio ácido de Lewis. Este sítio estará propenso a ligar-se ao oxigênio presente no álcool durante a transesterificação. Já o oxigênio do óxido possui elétrons livres o que lhe confere carga virtual negativa, tornando-o um importante sítio básico de Brönsted propenso a receber prótons (Figura 2.9).

Figura 2.9 – Estrutura da superfície de um óxido metálico e seu possível papel na transesterificação

Fonte: adaptado de Zabeti, Wan Daud e Aroua (2009)

Inúmeros compostos sólidos de natureza alcalina ou ácida já foram empregados como catalisadores heterogêneos na produção de biodiesel. Óxidos metálicos, catalisadores suportados, complexos de metais e sais como CaO, ZrO₂, CaMnO₃, KOH/Al₂O₃, zeólitas ETS-10, K₂CO₃, K₃PO₄, são exemplos desses compostos (GRYGLEWICZ, 1999; DI SERIO et al., 2006; SUPPES et al., 2004; LAM; LEE; MOHAMED, 2010).

Utilizando óxidos de titânio sulfatados, Almeida et al. (2008) registraram conversões de 40% e 25% na transesterificação metanólica de óleo de soja e de mamona, respectivamente, utilizando baixas temperaturas de reação. Chen et al. (2007) alcançaram rendimentos superiores a 90% à temperatura de 230°C após 8 horas de reação, no entanto, os catalisadores foram preparados através de processos de calcinação com temperaturas acima de 500°C.

López et al. (2008) avaliaram a esterificação e transesterificação com etanol utilizando os catalisadores de zircônia (ZrO_2), zircônia tungstada ($\text{Zr}(\text{WO}_4)_2$ ou WZ), zircônia sulfatada ($\text{Zr}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_n$ ou SZ) e zircônia titânia ($\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ ou TiZ). O catalisador TiZ apresentou maior atividade catalítica para transesterificação de triglicerídeos devido à presença de seus grupos básicos, mas teve sua atividade reduzida pela presença de ácidos graxos livres e água produzida na hidrólise e esterificação. O composto SZ apesar de possuir maior atividade baseada em sítios catalíticos presentes, o catalisador apresentou perda excessiva de enxofre após utilização, dificultando sua regeneração. De maneira geral o catalisador WZ obteve o melhor resultado frente à transesterificação e esterificação simultânea, revelando-se uma alternativa mais adequada para utilização em óleos com alto índice de acidez. Embora temperaturas brandas tenham sido utilizadas durante as reações, os catalisadores foram preparados sob temperaturas de calcinação de 400-900°C.

Di Serio e colaboradores (2006) investigaram a catálise heterogênea alcalina de diversos compostos contendo óxido de magnésio (MgO) na transesterificação de óleo de soja comercial. A extensa preparação destes catalisadores envolvendo calcinação sob altas temperaturas (400-500°C) por longos períodos (14-18h) resultou na produção de um composto catalítico alcalino capaz de realizar conversões de até 95% sob temperatura de 180°C. Outro ponto importante foi a constatação de que a atividade catalítica destes compostos não sofreu influencia negativa pela presença de água, possibilitando seu uso na transesterificação de matérias-primas de menor qualidade, como gorduras animais e óleos de fritura.

Ferreira et al. (2007) obtiveram os melhores rendimentos em ésteres metílicos (aproximadamente 43%) após 10 horas de reação com catalisadores comerciais contendo complexos de estanho IV. Aranda et al. (2010) desenvolveram estudos na conversão de óleo de palma em biodiesel sob catálise química heterogênea de compostos ácidos. Neste estudo, o óxido de nióbio (Nb_2O_5) alcançou rendimentos de

aproximadamente 80% de ésteres metílicos e 24% de ésteres etílicos. Ainda, foi verificada a capacidade catalítica de zeólitas, registrando-se um rendimento máximo de 55% em ésteres metílicos. Os dados supracitados apresentam resultados experimentais em que a atividade catalítica permanece abaixo do que se espera do desempenho de catalisadores empregados industrialmente.

De uma forma geral, os catalisadores heterogêneos até o momento estudados na reação de transesterificação apresentaram resultados não satisfatórios. Além de baixo rendimento em ésteres, são exigidos longos tempos de reação ou ainda, etapas de preparação envolvendo altas temperaturas de calcinação, reações para inserção de grupos químicos e uso de atmosfera inerte (ALBA-RUBIO et al., 2010; ARANDA, 2010; LÓPEZ et al., 2008).

2.3 Métodos de quantificação de ésteres alquílicos (biodiesel)

A mistura de ésteres alquílicos deve ser quantificada para determinação do rendimento da conversão em biodiesel a partir da massa inicial de óleo. A Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) preconiza na Resolução Nº4/2012 as metodologias oficiais que devem ser empregadas nas determinações de composição química e características físico-químicas das amostras de biodiesel comercial (BRASIL, 2012). As metodologias indicadas e os limites aceitáveis para cada parâmetro foram estabelecidos pelas organizações internacionais *American Society of Testing and Materials* (ASTM) em ASTM D6751 (2012a) e *Comité Européen de Normalisation* (CEN) em EN 14214 (2012).

O rendimento obtido em ésteres alquílicos é calculado pela massa total de ésteres multiplicada pelo seu grau de pureza, ou seja, o teor de ésteres alquílicos presentes. Esse é o principal parâmetro avaliado em processos de investigação da influência de fatores como catalisador, matéria-prima e condições reacionais na eficiência da transesterificação. A normativa europeia EN14103 estabelece a cromatografia em fase gasosa como metodologia oficial para a determinação do teor de ésteres. Da mesma forma, a normativa americana ASTM D7371 (ASTM, 2012b), menos empregada, estabelece a determinação de metil ésteres utilizando-se espectroscopia no infravermelho. Sistemas de cromatografia e espectroscopia acarretam altos custos de aquisição e manutenção compensados pela rapidez e

precisão nos resultados fornecidos. No entanto, outros métodos são utilizados para quantificação do teor de ésteres em casos de produção em pequena escala e de acordo com a disponibilidade local de recursos. O atendimento às normas internacionais é de interesse principalmente ao setor de produção industrial de biodiesel.

Araújo, Moura e Chaves (2010) associaram a metodologia de cromatografia em camada delgada (CCD) à ressonância magnética nuclear (RMN ^1H) para isolamento da fração de ésteres metílicos. Das placas, a sílica gel contendo os ésteres metílicos foi solubilizada em CDCl_3 e analisada em equipamento de RMN ^1H , onde a integração dos sinais de hidrogênio metoxílico e metilênico foram medidos. Essa metodologia é comumente empregada na quantificação de ésteres alquílicos como alternativa à cromatografia gasosa e foi patenteada por Gelbard et al. (1995) para esta finalidade (CAO et al., 2008).

Fedosov, Brask e Xu (2011) utilizaram CCD acoplada a um detector de ionização em chama (FID) e realizaram a determinação dos teores de ésteres metílicos e seus contaminantes a partir de curvas de calibração utilizando padrões purificados. Bansal et al. (2008) desenvolveram metodologia de quantificação a partir da análise de imagens obtidas em placas de CCD não-preparativas de sílica gel de 0,2mm de espessura registradas por um scanner comum. A área produzida pelas bandas de biodiesel e glicerol, destacadas pelo reagente de permanganato de potássio, foram convertidas em valores de massa através do algoritmo de um software.

Em geral, técnicas variadas de separação por cromatografia são empregadas associadas a uma metodologia de detecção para quantificação das moléculas isoladas de ésteres alquílicos.

2.4 Conclusões

As políticas nacionais devem ser voltadas para a oportunidade oferecida pela situação energética mundial com o objetivo de consagrar o Brasil não somente como nação fornecedora de matérias-primas, mas como potência produtora de óleos vegetais e biocombustíveis. Nesse sentido, são encorajadas a pesquisa e desenvolvimento em áreas relativas à obtenção e análise quantitativa e qualitativa desse produto.

Referências

ABDULLAH, A.Z.; SALAMATINIA, B.; MOOTABADI, H.; BHATIA, S. Current status and policies on biodiesel industry in Malaysia as the world's leading producer of palm oil. **Energy Policy**, Oxford, v. 37, p. 5440–5448, 2009.

ALLINGER, N.L.; CAVA, M.P.; DE JONGH, D.C.; JOHNSON, C.R.; LEBEL, N.A.; STEVENS, C.L. Aplicações da termodinâmica e da cinética. In: _____. **Química orgânica**. 2. ed. Rio de Janeiro: LTC, 1976. cap.13. p. 251-261.

ALBA-RUBIO, AC.; SANTAMARÍA-GONZÁLEZ, J.; MÉRIDA-ROBLES, JM.; MORENO-TOST, R.; MARTÍN-ALONSO, D.; JIMÉNEZ-LÓPEZ, A.; MAIRELES-TORRES, P. Heterogeneous transesterification processes by using CaO supported on zinc oxide as basic catalysts. **Catalysis Today**, Amsterdam, v. 149, p. 281–287, 2010.

ALMEIDA, R.M.; NODA, L.K.; GONÇALVES, N.S.; MENEGHETTI, S.M.P.; MENEGHETTI, M.R. Transesterification reaction of vegetable oils, using superacid sulfated TiO₂-base catalysts. **Applied Catalysis A: General**, Amsterdam, v. 347, p. 100–105, 2008.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standard D6751**: standard specification for biodiesel fuel blend stock (B100) for middle distillate fuels. West Conshohocken, 2012a. Disponível em: <<http://www.astm.org>>. Acesso em: 12 jun. 2014.

_____. **Standard D7371**: standard test method for determination of biodiesel (fatty acid methyl esters) content in diesel fuel oil using mid infrared spectroscopy (FTIR-ATR-PLS method). West Conshohocken, 2012b. Disponível em: <<http://www.astm.org>>. Acesso em: 12 jun. 2014.

ANITESCU, G.; DESHPANDE, A.; TAVLARIDES, L.L. Integrated technology for supercritical biodiesel production and power cogeneration. **Energy & Fuels**, Washington, v. 22, n. 2, p. 1391–1399, 2008.

ANTOLÍN, G.; TINAUT, F.V.; BRICEÑO, Y.; CASTAÑO, V.; PÉREZ, C.; RAMÍREZ, A.I. Optimisation of biodiesel production by sunflower oil transesterification. **Bioresource Technology**, Essex, v. 83, p. 111–114, 2002.

ARANDA, D.A.G.; GONÇALVES, J.A.; PERES, J.S.; RAMOS, A.L.D.; MELO JR, C.A.R.; ANTUNES, O.A.C.; FURTADO, N.C.; TAFT, C.A. The use of acids, niobium oxide, and zeolite catalysts for esterification reactions. **Journal of Physical Organic Chemistry**, Chichester, v. 22, p. 709–716, 2009.

ARAÚJO, F.D.S.; MOURA, C.V.R.; CHAVES, M.H. Biodiesel metílico de *dipteryx lacunifera*: preparação, caracterização e efeito de antioxidantes na estabilidade à oxidação. **Química Nova**, São Paulo, v. 33, n. 8, p. 1671-1676, 2010.

AUROUX, A. Microcalorimetry methods to study the acidity and reactivity of zeolites, pillared clays and mesoporous materials. **Topics in Catalysis**, Bussum, v. 19, n. 3/4, p. 205-213, 2002.

BANSAL, K.; MCCRADY, J.; HANSEN, A.; BHALERAO, K. Thin layer chromatography and image analysis to detect glycerol in biodiesel. **Fuel**, Guildford, v. 87, p. 3369–3372, 2008.

BARNWAL, B.K.; SHARMA, M.P. Prospects of biodiesel production from vegetable oils in India. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, London, v. 9, p. 363–378, 2005.

BARROS, N.D. Combustíveis líquidos. In: HILSDORF, J.W.; BARROS, N.D.; TASSINARI, C.A.; COSTA, I. **Química tecnológica**. São Paulo: Pioneira, 2004. cap. 8, p. 168.

BASHA, S.A.; GOPAL, K.R.; JEBARAJ, S. A review on biodiesel production, combustion, emissions and performance. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, London, v. 13, p. 1628–1634, 2009.

BASIRON, Y. Palm oil production through sustainable plantations. **European Journal of Lipid Science and Technology**, Weinheim, v. 109, p. 289–295, 2007.

BECKEL, A.; BELTER, P.; SMITH, A. Laboratory study of continuous vegetable oil extraction. **Industrial & Engineering Chemistry**, Washington, v. 18, n. 1, p. 56–58, 1946.

BECKEL, A.C.; BELTER, P.A.; SMITH, A.K. Solvent Effects on the products of soybean oil extraction. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Champaign, v. 25, p. 7-9, 1948a.

BECKEL, A.; BELTER, P.; SMITH, A. The nondistillation alcohol extraction process for soybean oil. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Champaign, v. 25, n. 1, p. 10–11, 1948b.

BECKEL, A.C.; SMITH, A.K. Alcohol extraction improves soya flour, flavor and color. **Food Industries**, Albany, v. 16, n. 8, p. 616-664, 1944.

BECKER, W. Solvent extraction of soybeans. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Champaign, v. 55, p. 754–761, 1978.

BERTOLDI, C.; SILVA, C.; BERNARDON, J.P.; CORAZZA, M.L.; CARDOZO FILHO, L.; OLIVEIRA, V.; CORAZZA, F.C. Continuous production of biodiesel from soybean oil in supercritical ethanol and carbon dioxide as cosolvent. **Energy & Fuels**, Washington, v. 23, n. 10, p. 5165-5172, 2009.

BERRIOS, M.; SKELTON, R.L. Comparison of purification methods for biodiesel. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 144, p. 459–465, 2008.

BOZBAS, K. Biodiesel as an alternative motor fuel: Production and policies in the European Union. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, London, v. 12, p. 542–552, 2008.

BRASIL. Medida Provisória n. 214 de 13 de setembro de 2004. Altera dispositivos das Leis nos 9.478, de 6 de agosto de 1997, e 9.847, de 26 de outubro de 1999. **Diário Oficial**, Brasília, 14 set. 2004. Seção 1, p. 1.

_____. Medida Provisória n. 647 de 28 de maio de 2014. Dispõe sobre a adição obrigatória de biodiesel ao óleo diesel comercializado ao consumidor final. **Diário Oficial**, Brasília, 29 maio 2014a. p. 1.

_____. Ministério de Minas e Energia. **Matriz energética nacional 2030**. 2007.

Disponível em:

<http://www.mme.gov.br/spe/galerias/arquivos/Publicacoes/matriz_energetica_nacional_2030/MatrizEnergeticaNacional2030.pdf>. Acesso em: 24 jul. 2014.

_____. Ministério de Minas e Energia. ANP. Resolução n. 14 de 11 de maio de 2012. **Diário Oficial da União**, Brasília, 18 de maio de 2012. Anexo. Regulamento Técnico ANP Nº4/2012.

_____. Ministério de Minas e Energia. **Resenha energética 2013**. 2014b.

Disponível em: <http://www.mme.gov.br/mme/galerias/arquivos/publicacoes/BEN/3_-_Resenha_Energetica/Resenha_Energetica_2013.pdf>. Acesso em: 12 ago. 2014.

_____. Ministério de Minas e Energia. **Biodiesel B6 já pode ser encontrado nos postos**. Brasília, 2014. Disponível em:

<http://www.mme.gov.br/mme/noticias/destaque1/destaque_494.html>. Acesso em: 03 jul. 2014.

CALDAS, F.V.; SILVA, R.R.C.M.; ROCHA, A.A. Modelagem de problemas de reação em catalisadores porosos sujeitos à limitação difusional interna de calor e massa utilizando um ambiente computacional interativo desenvolvido em maple. **Engvista**, Rio de Janeiro, v. 11, n. 2, p. 117-126, 2009.

CANACKI, M.; VAN GERPEN, J. Biodiesel production via acid catalysis. **American Society of Agricultural Engineers**, St. Joseph, v. 42, n. 5, p. 1203-1210, 1999.

CAO, F.; CHEN, Y.; ZHAI, F.; LI, J.; WANG, J.; WANG, X.; WANG, S.; ZHU, W. Biodiesel production from high acid value waste frying oil catalyzed by superacid heteropolyacid. **Biotechnology & Bioengineering**, New York, v. 101, p. 93–100, 2008.

CATER, C.M.; RHEE, K.C.; HAGENMAIER, R.D.; MATTIL, K.F. Aqueous extraction - an alternative oilseed milling process. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Champaign, v. 51, n. 4, p. 137-141, 1974.

CHEN, H.; PENG, B.; WANG, D.; WANG, J. Biodiesel production by the transesterification of cottonseed oil by solid acid catalysts. **Frontiers of Chemical Engineering in China**, Beijing, v. 1, n. 1, p. 11–15, 2007.

COLUCCI, J.A.; BORRERO, E.E.; ALAPE, F. Biodiesel from an alkaline transesterification reaction of soybean oil using ultrasonic mixing. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Champaign, v.82, n. J10877, p.525–530, 2005.

COMITÉ EUROPÉEN DE NORMALISATION. **Standard EN14214, 2012**: liquid petroleum products - Fatty acid methyl esters (FAME) for use in diesel engines and heating applications - Requirements and test methods. Brussels: CEN International, 2012. 15 p.

COSTA, R.C. Potential for producing bio-fuel in the Amazon deforested areas. **Biomass and Bioenergy**, Amsterdam, v. 26, p. 405–415, 2004.

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

CZERWINSKI J. Performance of D.I: diesel engine with addition of ethanol and rapeseed oil. **SAE Technical Paper**, Warrendale, n. 940545, 1994.

DEMIRBAS, A. Importance of biodiesel as transportation fuel. **Energy Policy**, Oxford, v. 35, p. 4661–4670, 2007.

DINCER, I. Renewable energy and sustainable development: a crucial review. **Renewable & Sustainable Energy Reviews**, Amsterdam, v. 4, p. 157-175, 2000.

D'IPPOLITO, S.A.; YORI, J.C.; ITURRIA, M.E.; PIECK, C.L.; VERA, C.R. Analysis of a two-step, noncatalytic, supercritical biodiesel production process with heat recovery. **Energy & Fuels**, Washington, v. 21, n. 1, p. 339–346, 2007.

DI SERIO, M.; LEDDA, M.; COZZOLINO, M.; MINUTILLO, G.; TESSER, R.; SANTACESARIA, E. Transesterification of soybean oil to biodiesel by using heterogeneous basic catalysts. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, Washington, v. 45, p. 3009-3014, 2006.

DORSA, R. **Tecnologia de óleos vegetais**. 2. ed. Campinas: Ideal, 2004. 464 p.

DUPAIN, X; COSTA, D. J.; SCHAUVERIEN, C.J; MAKKEE, M; MOULIJN, J.A. Cracking of a rapeseed vegetable oil under realistic FCC conditions. **Applied Catalysis B: Environmental**, Amsterdam, v. 72, n. 1/2, p. 44-61, 2007.

EMBRAPA. **Extração de óleos**. 2011. Disponível em:< http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/tecnologia_de_alimentos/arvore/CONT000gc8yuujq302wx5ok01dx9lczi98w.html>. Acesso em: 12 ago. 2014.

ESTADOS UNIDOS. Department of Agriculture. **EU biofuels annual**. Washington, 2013. 34 p. (USDA. GAIN Report, NL3034).

_____. Department of Energy. **2012 world proved reserves**. Washington, 2013. (U.S. EIA, Independent Statistics and Analysis). Disponível em: <<http://www.eia.gov/countries/index.cfm?view=reserves>>. Acesso em: 05 jan. 2014.

FEARNSIDE, F.M. Soybean cultivation as a threat to the environment in Brazil. **Environmental Conservation**, Lausanne, v. 28, n. 1, p. 23–38, 2001.

FEDOSOV, S.N.; BRASK, J.; XU, X.; Analysis of biodiesel conversion using thin layer chromatography and nonlinear calibration curves. **Journal of Chromatography A**, Amsterdam, v. 1218, p. 2785–2792, 2011.

FERREIRA, D.A.C.; MENEGHETTI, M.R.; MENEGHETTI, S.M.P.; WOLF, C.R. Methanolysis of soybean oil in the presence of tin(IV) complexes. **Applied Catalysis A: General**, Amsterdam, v. 317, p. 58–61, 2007.

FREEDMAN, B.; PRYDE, E. H.; MOUNTS, T.L. Variables affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetable oils. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Champaign, v. 61, n. 10, p.1638-1643.

FUKUDA, H; KONDO, A; NODA, H. Biodiesel fuel production by transesterification of oils. **Journal of Bioscience & Bioengineering**, Osaka, v. 92, p. 405–16, 2001.

GELBARD, G.; BRE`S, O.; VARGAS, R.M.; VIELFAURE, F.; SCHUCHARDT, U.F. ¹H nuclear magnetic resonance determination of the yield of the transesterification of rapeseed oil with methanol. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Champaign, v. 72, p. 1239–1241, 1995.

GHADGE, S.V.; RAHEMAN, H. Biodiesel production from mahua (*Madhuca indica*) oil having high free fatty acids. **Biomass and Bioenergy**, Amsterdam, v. 28, p.601–605, 2005.

GOLDEMBERG, J.; LUCON, O. Energia e meio ambiente no Brasil. **Estudos Avançados**, São Paulo, v. 21, n. 59, p. 7-20, 2007.

GOLDEMBERG, J.; COELHO, S.T.; GUARDABASSI, P. The sustainability of ethanol production from sugarcane. **Energy Policy**, Oxford, v. 36, p. 2086– 2097, 2008.

GRABOSKI, M.S; MCCORMICK, R.L. Combustion of fat and vegetable oil derived fuels in diesel engines. **Progress in Energy & Combustion Science**, Amsterdam, v. 24, p. 125-164, 1998.

GRYGLEWICZ, S. Rapeseed oil methyl esters preparation using heterogeneous catalysts, **Bioresource Technology**, Essex, v. 70, p. 249–253, 1999.

GUAN, G.; KUSAKABE, K.; YAMASAKI, S. Tri-potassium phosphate as a solid catalyst for biodiesel production from waste cooking oil. **Fuel Processing Technology**, Amsterdam, v. 90, p. 520–524, 2009.

GUI, M.M.; LEE, K.T.; BHATIA, S. Feasibility of edible oil vs. non-edible oil vs. waste edible oil as biodiesel feedstock. **Energy**, Oxford, v. 33, n. 11, p. 1646-1653, 2008.

GUNSTONE, F.D.; HARWOOD, J.L.; DIJKSTRA, A.J. **The lipid handbook with CD-ROM**. 3rd ed. Boca Raton: CRC Press, 2007. 1472 p.

HAGENMAIER, F.D. Aqueous processing of full-fat sunflower seeds: yields of oil and protein. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Champaign, v. 51, n. 10, p. 470-471, 1974.

IMAHARA, H.; MINAMI, E.; SAKA, S. Thermodynamic study on cloud point of biodiesel with its fatty acid composition. **Fuel**, Guildford, v. 85, p. 1666–1670, 2006.

JACOBSON, K.; GOPINATH, R.; MEHER, L.; DALAI, A. Solid acid catalyzed biodiesel production from waste cooking oil. **Applied Catalysis B: Environmental**, Amsterdam, v. 85, n. 1/2, p. 86–91, 2008.

JOHNSON, L. A.; LUSAS, E. W. Comparison of alternative solvents for oils extraction. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Champaign, v. 60, n. 2, p. 229–242, 1983.

JUNG, M.Y.; YOON, S.H.; MIN, D.B. Effects of processing steps on the contents of minor compounds and oxidation of soybean oil. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Champaign, v. 66, n. 1, p. 118-120, 1989.

KERR, R.A. The next oil crisis looms large and perhaps close. **Science**, New York, v. 281, n. 5380, p. 1128-1131, 1998.

KNOTHE, G.; DUNN, R.O. Biodiesel: An alternative diesel fuel from vegetable oils and animal fats. In: ERHAM, S.Z. **Industrial uses of vegetable oils**. Champaign: AOCS Press, 2005. chap. 4, p. 42-51.

LAM, M.K.; LEE, K.T.; MOHAMED, A.R. Homogeneous, heterogeneous and enzymatic catalysis for transesterification of high free fatty acid oil (waste cooking oil) to biodiesel: a review. **Biotechnology Advances**, Oxford, v. 28, p. 500–518, 2010.

LEUNG, D.Y.C.; WU, X.; LEUNG, M.K.H. A review on biodiesel production using catalyzed transesterification. **Applied Energy**, Oxford, v. 87, p. 1083–1095, 2010.

LI, Q.; XU, J.; DU, W.; LI, Y.; LIU, D. Ethanol as the acyl acceptor for biodiesel production. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, London, v. 25, p. 742–748, 2013.

LIMA, J.R.O.; SILVA, R.B.; SILVA, C.C.M.; SANTOS, L.S.S.; SANTOS JR, J.R.; MOURA, E.M.; MOURA, C.V.R. Biodiesel de babaçu (*Orbignya sp.*) obtido por via etanólica. **Química Nova**, São Paulo, v. 30, n. 3, p. 600-603, 2007.

LIN, C.H.; LIN, H.A. Diesel engine performance and emission characteristics of biodiesel produced by the peroxidation process. **Fuel**, Guildford, v. 85, p. 298–305, 2006.

LOPES, E.M. **Análise energética e da viabilidade técnica da produção de biodiesel a partir de sebo bovino**. 2006. Dissertação (Mestrado em Ciências da Engenharia da Energia) – Universidade Federal de Itajubá, Pinheirinho, 2006.

LÓPEZ, D.; GOODWIN JR., J.G.; BRUCE, D.A.; FURUTA, S. Esterification and transesterification using modified-zirconia catalysts. **Applied Catalysis A: General**, Amsterdam, v. 339, p. 76–83, 2008.

LUTHRIA, D. L. **Oil extraction analysis**: critical issues and comparative studies. Champaign: AOCS Press, 2004. 282 p.

MA, F.; HANNA, M.A. Biodiesel production: a review. **Bioresource Technology**, Essex, v. 70, n. 1, p. 1–15, 1999.

MARCHETTI, J.M.; MIGUEL, V.U.; ERRAZU, A.F. Possible methods for biodiesel production. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, London, v. 11, p. 1300–1311, 2007.

MEHER, L.C.; VIDYA SAGAR, D.; NAIK, S.N. Technical aspects of biodiesel production by transesterification: a review. **Renewable & Sustainable Energy Reviews**, London, v. 10, p. 248–268, 2006.

MOOTABADI, H. SALAMATINIA, B. BHATIA, S. ABDULLAH, A.Z. Ultrasonic-assisted biodiesel production process from palm oil using alkaline earth metal oxides as the heterogeneous catalysts. **Fuel**, Guildford, v. 89, p. 818–1825, 2010.

MONYEM, A.; VAN GERPEN, J.H. The effect of biodiesel oxidation on engine performance and emissions. **Biomass and Bioenergy**, Amsterdam, v. 20, p. 317–325, 2001.

NABI, M.N.; AKHTER, M.S.; ZAGLUL SHAHADAT, M.M. Improvement of engine emissions with conventional diesel fuel and diesel–biodiesel blends. **Bioresource Technology**, Essex, v. 97, p. 372–378, 2006.

NETTLES-ANDERSON, S.; OLSEN, D. Survey of straight vegetable oil composition impact on combustion properties. **SAE Technical Paper**, Warrendale, n. 2009-01-04872009, 2009.

NIEH, C.; SNYDER, H. Solvent extraction of oil from soybean flour II—pilot plant and two-solvent extractions. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Champaign, v. 68, n. 4, p. 250–253, 1991.

OKATOMO, S. Studies on the alcoholic extraction of the soybean oil. **Contemporary Manchuria**, Manchuria, v. 1, n. 3, p. 83-101, 1937.

PARENTE, E.J.S. Biodiesel: conceitos e características. In:_____. **Biodiesel: uma aventura tecnológica num país engraçado**. Fortaleza: Tecbio, 2003. 66 p.

PAULILLO, L.F.; VIAN, C.E.F.; SHIKIDA, P.F.A.; MELLO, F.T. Álcool combustível e biodiesel no Brasil: quo vadis? **Revista de Economia e Sociologia Rural**, Rio de Janeiro, v. 45, n. 3, p. 531-565, 2007.

PISARELLO, M.L.; OLALLA, P.S.; QUERINI, C.A. Process design for biodiesel production with crude soybean oils: methanol recovery from the reacting system. **Energy & Fuels**, Washington, v. 28, p. 571-577, 2014.

PEARSON, A.M.; DUTSON, T.R. **Edible meat by-products**: advances in meat research. 5th ed. Essex: Elsevier Applied Science, 1988. 440 p.

PREDOJEVIC, Z.J. The production of biodiesel from waste frying oils: A comparison of different purification steps. **Fuel**, Guildford, v. 87, p. 3522-3528, 2008.

QUIAN, J.; WANG, F.; LIU, S.; YUN, Z. In situ alkaline transesterification of cottonseed oil for production of biodiesel and nontoxic cottonseed meal. **Bioresource Technology**, Essex, v. 99, p. 9009-9012, 2008.

QUINTERO, J.A.; MONTOYA, M.I.; SÁNCHEZ, O.J.; GIRALDO, O.H.; CARDONA, C.A. Fuel ethanol production from sugarcane and corn: comparative analysis for a Colombian case. **Energy**, Oxford, v. 33, p. 385-399, 2008.

RAHAYU, S.S.; MINDARYANI, A. Methanolysis of coconut oil: the kinetic of heterogeneous reaction. In: WORLD CONGRESS ON ENGINEERING AND COMPUTER SCIENCE, 2009, San Francisco. **Proceedings...** San Francisco: WCRU, 2009. v. 1, p. 1-5.

RAHEMAN, H.; GHADGE, S.V. Performance of diesel engine with biodiesel at varying compression ratio and ignition timing. **Fuel**, Guildford, v. 87, p. 2659-2666, 2008.

RAMADHAS, A.S.; JAYARAJ, S.; MURALEEDHARAN, C. Use of vegetable oils as I.C. engine fuels: a review. **Renewable Energy**, Oxford, v. 29, p. 727-742, 2004.

_____. Biodiesel production from high FFA rubber seed oil. **Fuel**, Guildford, v. 84, p. 335-340, 2005.

RAO, R.; ARNOLD, L. Alcoholic extraction of vegetable oils. II. Solubilities of corn, linseed, and tung oils in aqueous ethanol. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Champaign, v. 33, n. 2, p. 82-84, 1956.

_____. Alcoholic extraction of vegetable oils. V. Pilot plant extraction of cottonseed by aqueous ethanol. **Journal of American Oil Chemists' Society**, Champaign, v. 35, n. 6, p. 277-281, 1958.

RASHID, U.; ANWAR, F. Production of biodiesel through optimized alkaline-catalyzed transesterification of rapeseed oil. **Fuel**, Guildford, v. 87, p. 265-273, 2008.

REDDY, C.; REDDY, V.; OSHEL, R.; VERKADE, J.G. Room-temperature conversion of soybean oil and poultry fat to biodiesel catalyzed by nanocrystalline calcium oxides. **Energy & Fuels**, Washington, v. 20, p. 1310-1314, 2006.

REGITANO-D'ARCE, M.A.B. **Extração de óleo de girassol com etanol: cinética, ácido clorogênico, fração insaponificável**. 1991. 145 p. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo, São Paulo, 1991.

_____. Extração e refino de óleos vegetais. In: OETTERER, M.; REGITANO-D'ARCE, M.A.B.; SPOTO, M.H.F. **Fundamentos de ciência e tecnologia de alimentos**. São Paulo: Manole, 2006. p. 300-351.

REGITANO-D'ARCE, M.A.B.; LIMA, U.A. Emprego do álcool etílico na extração de óleo de sementes de girassol (*Helianthus annuus* L.). **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 7, n. 1, p. 1-14, 1987.

SAMIOS, D.; PEDROTTI, F.; NICOLAU, A.; REIZNAUTT, Q.B.; MARTINI, D.D.; DALCIN, F.M. A Transesterification Double Step Process — TDSP for biodiesel preparation from fatty acids triglycerides. **Fuel Processing Technology**, Amsterdam, v. 90, p. 599–605, 2009.

SANGALETTI, N. **Transesterificação química e enzimática de miscela etanólica de óleo de soja**. 2012. 141 p. Tese (Doutorado em Química na Agricultura e no Ambiente) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2012.

SANGALETTI, N.; CEA, M.; D'ARCE, M.A.B.; VIEIRA, T.M.S.; NAVIA, R. Enzymatic transesterification of soybean ethanolic miscella for biodiesel production. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, Oxford, v. 88, p. 2098–2106, 2013.

SANGALETTI-GERHARD, N.; GROPPPO, S.; RODELLA, J.; VIEIRA, T.M.S.; REGITANO-DARCE, M.A.B. Alkaline-catalyzed ethanolysis of soybean oil ethanolic miscella. **Fuel**, Guildford, v. 116, p. 415–420, 2014.

SARAVANAN, N.; PUHAN, S.; NAGARAJAN, G.; VEDARAMAN, N. An experimental comparison of transesterification process with different alcohols using acid catalysts. **Biomass and Bioenergy**, Amsterdam, v. 34, p. 999–1005, 2010.

SHARIF HOSSAIN, A. B.; SALLEH, A.; BOYCE, A. N.; CHOWDHURY, P.; NAQIUDDIN, M. Biodiesel fuel production from algae as renewable energy. **American Journal of Biochemistry and Biotechnology**, New York, v. 4, n. 3, p. 250-254, 2008.

SHARMA, I.C.; SINGH, B.; UPADHYAY, S.N. Advancements in development and characterization of biodiesel: a review. **Fuel**, Guildford, v. 87, p. 2355–2373, 2008.

STATTMAN, S.L.; BINDRABAN, P.S.; HOSPES, O. **Exploring biodiesel production in Brazil: a study on configurational patterns in an evolving policy domain**. Wageningen: Plant Research International, 2008. 114 p. (Report, 199).

STAVARACHE, C.; VINATORU, M.; NISHIMURA, R.; MAEDA, Y. Conversion of vegetable oil to biodiesel using ultrasonic irradiation. **Chemistry Letters**, Tokyo, v. 32, n. 8, p. 716-717, 2003.

SUAREZ, P.A.Z.; MENEGHETTI, S.M.P.; MENEGHETTI, M.R.; WOLF C.R. Transformação de triglicerídeos em combustíveis, materiais poliméricos e insumos químicos: algumas aplicações da catálise na oleoquímica. **Química Nova**, São Paulo, v. 30, n. 3, p. 667-676, 2007.

SUPPES. G.J.; DASARI, M.A.; DOSKOCIL, E.J.; MANKIDY, P.J.; GOFF, M.J. Transesterification of soybean oil with zeolite and metal catalysts. **Applied Catalysis A: General**, Amsterdam, v. 257, p. 213–222, 2004.

TIWARI, A.K.; KUMAR, A.K.; RAHEMAN, H. Biodiesel production from jatropha oil (*Jatropha curcas*) with high free fatty acids: an optimized process. **Biomass and Bioenergy**, Amsterdam, v. 31, p. 569–575, 2007.

TOMAZIN JUNIOR, C. **Extração de óleo de soja com etanol e transesterificação etílica na miscela**. 2008. 64 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2008.

UNITED NATIONS INDUSTRIAL DEVELOPMENT ORGANIZATION. Appropriate industrial technology for oils and fats. In:_____. **Monographs on appropriate industrial technology**, Ann Arbor, 1989. p. 35-38. (UNIDO, 9).

VAN GERPEN, J. Biodiesel processing and production. **Fuel Processing Technology**, Amsterdam, v. 86, p. 1097–1107, 2005.

WAN OMAR, W.N.N; NORDIN, N.; MOHAMMED, M.; AMIN, N.A.S. A two-step biodiesel production from waste cooking oil: optimization of pre-treatment step. **Journal of Applied Sciences**, New York, v. 9, n. 17, p. 3098–3103, 2009.

WANG, Y.; PENGZHAN LIU, S. O.; ZHANG, Z. Preparation of biodiesel from waste cooking oil via two-step catalyzed process. **Energy Conversion and Management**, Oxford, v. 48, n. 1, p. 184–188, 2007.

WEAST, R.C. (Ed.). **CRC handbook of chemistry and physics**. 65th ed. Boca Raton: CRC Press, 1984. 2290 p.

YAHIA, A; MARLEY, S.J. Performance and exhaust emissions of a compression ignition engine operating on ester fuels at increased injection pressure and advanced timing. **Biomass and Bioenergy**, Amsterdam, v. 6, n. 4, p. 297-319, 1994.

YEE, K.F.; TAN, K.T.; ABDULLAH, A.Z.; LEE, K.T. Life cycle assessment of palm biodiesel: revealing facts and benefits for sustainability. **Applied Energy**, Oxford, v. 86, p. S189–S196, 2009.

YUSUF, N.N.A.N.; KAMARUDIN, S.K.; YAAKUB, Z. Overview on the current trends in biodiesel production. **Energy Conversion and Management**, Oxford, v. 52, p. 2741–2751, 2011.

ZABETI, M; WAN DAUD, W.M.A.; AROUA, M.K. Activity of solid catalysts for biodiesel production: a review. **Fuel Processing Technology**, Amsterdam, v. 90, p. 770–777, 2009.

ZHOU, W.; KONAR, S.K.; BOOCOCK, D.G.B. Ethyl esters from the single-phase base-catalyzed ethanolysis of vegetable oils. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Champaign, v. 80, n. J10264, p. 367–371, 2003.

3 ADEQUAÇÃO E UTILIZAÇÃO DE METODOLOGIA ANALÍTICA NA QUANTIFICAÇÃO DO TEOR DE ÉSTERES EM AMOSTRAS DE BIODIESEL

Resumo

A determinação do teor de ésteres é necessária para avaliar o rendimento e pureza do biodiesel produzido a partir da reação de transesterificação entre óleo vegetal e álcool. Organizações internacionais de padronização preconizam métodos oficiais que envolvem o uso de equipamentos de cromatografia gasosa. Frente à impossibilidade de utilização de métodos de cromatografia de alta resolução e de maior complexidade, buscou-se implementar uma técnica analítica colorimétrica de oxidação inespecífica da matéria orgânica pelo reagente de dicromato de potássio em ácido sulfúrico concentrado. Amostras de biodiesel de teor de ésteres conhecido foram avaliadas para validar o método. A separação de moléculas foi realizada por cromatografia em camada delgada (CCD). Amostras foram eluídas em placa de sílica gel de 1000µm de espessura, utilizando uma fase móvel de acetato de etila:hexano 1:13 (v/v). Bandas dos compostos isolados foram visualizadas por vapores de iodo ressublimado e transferidas para tubos de digestão a 100°C para reação com o dicromato ácido. A quantificação de ésteres foi realizada pela medida da mudança de cor em espectrofotômetro a 350nm. O dicromato ácido foi capaz de oxidar completamente a fração isolada de ésteres etílicos, determinando os teores de éster corretamente à variação máxima de 2,05%. A mudança de cor foi proporcional à quantidade de ésteres existente, qualificando o método como apto para quantificação desse tipo de fração lipídica. Os resultados demonstraram que é possível estabelecer uma relação direta entre a quantidade de dicromato consumida e a massa de ésteres etílicos presente na amostra.

Palavras-chave: Dicromato de potássio; Quantificação; Cromatografia em camada delgada

Abstract

The determination of ester content is necessary to estimate the yield of reaction and purity of the final product. International organizations for standardization advocate the use of official methods involving gas chromatography equipment. Faced with the impossibility of using methods of high performance chromatography of greater complexity, we sought to implement a colorimetric analytical technique previously used only in the quantification of biological lipids. Through separation of molecules by thin layer chromatography associated with the oxidizing power of the acid dichromate reagent, biodiesel samples of known ethyl ester content were evaluated. The acid dichromate was able to completely oxidize the isolated fraction of ethyl esters, resulting in color change from orange to green in which the reagent is in its reduced form. Color change was proportional to the amount of esters present, qualifying the method as suitable for quantification of this lipid fraction. The influence of the incubation period the results were evaluated. Results showed that it is possible

to establish a fixed relation between the amount of dichromate consumed and the mass of biodiesel present in the assay.

Keywords: Potassium dichromate; Quantification; Thin layer chromatography

3.1 Introdução

O Brasil vem se consolidando como potência produtora de biodiesel, aprimorando a infraestrutura de produção já existente, logística envolvida na cadeia produtiva e as políticas governamentais estabelecidas para o setor. Nesse contexto, existe uma necessidade de elaborar métodos rápidos e eficientes que afirmem a qualidade do biodiesel, não somente para fins comerciais e industriais, mas como ferramenta de fácil utilização em projetos de pesquisa (BANSAL et al., 2008).

A produção de ésteres alquílicos de alta pureza depende da eficiência da reação de transesterificação, sendo que amostras com elevados teores de mono, di e triglicerídeos, revelam conversões incompletas de óleo em biodiesel (ZHOU; KONAR; BOOCOOCK, 2003). Dessa forma, a determinação do teor de ésteres alquílicos é essencial na quantificação do rendimento de biodiesel.

As organizações internacionais de padronização recomendam as metodologias oficiais a serem empregadas na determinação de parâmetros de qualidade. Para a determinação do teor de ésteres em biodiesel a ANP segue as recomendações presentes na normativa EN14103 (COMITÉ EUROPÉEN DE NORMALISATION - CEN, 2012), que estabelece o uso de cromatografia gasosa.

Em meados de 1910, pesquisadores desenvolveram metodologias para a determinação de lipídeos utilizando combinações variadas de dicromato de sódio ou potássio e ácido sulfúrico concentrado. A oxidação inespecífica pelo reagente possibilitou a execução de métodos colorimétricos, titulação e densitometria, visando à quantificação de compostos lipídicos (BRAGDON, 1951; KREMMER; FERENCZY; POSCH, 1969).

O princípio da técnica baseia-se na capacidade de completa oxidação de qualquer composto orgânico pela ação de um agente oxidante em meio ácido, no caso o dicromato de potássio em ácido sulfúrico (Figura 3.1). O cromo (VI), presente no dicromato, possui elevado potencial redox em pH ácido e esta ação é potencializada pela ação da temperatura (KOTAS; STASICKA, 2000). Quando

compostos orgânicos são oxidados até sua totalidade seus carbonos são convertidos em CO₂ e hidrogênios em H₂O (BOYLES, 1999).

Figura 3.1 – (1) Reação balanceada de redução do cromo (IV). (2) Oxidação de um composto orgânico pelo reagente de dicromato ácido

Fonte: Weckhuysen, Wachs e Schoonheydt (1996).

Esta reação é comumente empregada em testes de Demanda Química de Oxigênio (DQO) na determinação de matéria orgânica em meios aquosos (PISAREVSKY, POLOZOVA; HOCKRIDGE, 2005). Em testes de DQO geralmente utiliza-se ácido sulfúrico em concentrações mais baixas (em torno de 50%) e os ensaios são realizados na presença de catalisadores de prata, como o sulfato de prata (Ag₂SO₄) (DOBBS, WILLIAMS, 1963). Outras técnicas utilizam esse princípio no tratamento de efluentes contendo cromo. Tortas de soja, pinhão-mansão e outras oleaginosas são usadas como material orgânico redutor de íons cromo (VI) (MIRETZKY; CIRELLI, 2010).

Na oxidação de matéria orgânica pelo dicromato ácido uma molécula de K₂Cr₂O₇ (coloração laranja) gera uma molécula do composto KCr(SO₄)₂ de coloração verde claro (PISAREVSKY, POLOZOVA; HOCKRIDGE, 2005). A extensão da oxidação de determinada molécula depende de seu número de átomos de carbono, hidrogênio e oxigênio (SPERRY; BRAND, 1955).

Bang (1918) formulou um sistema de titulação do excesso de K₂Cr₂O₇ não reagido por iodometria, no entanto os curtos períodos de digestão da amostra acarretaram em oxidação incompleta dos lipídeos gerando resultados errôneos (FALES, 1971; SPERRY; BRAND, 1955). Em 1929, Bloor realizou modificações no método que possibilitaram a completa oxidação da amostra, otimizando as

condições da etapa de digestão e de extração de lipídeos do plasma com uma mistura aquecida de éter e etanol adicionada de etilato de sódio.

Bloor (1947) foi o primeiro a empregar a mudança de cor da redução do dicromato ácido em um método colorimétrico, determinando quantidades de ácidos graxos e colesterol do plasma, isolados por uma extração com éter de petróleo. Posteriormente, Bragdon (1951) e Kibrick e Skupp (1953) realizaram modificações na técnica com o objetivo de aumentar sua precisão na análise de lipídeos sanguíneos extraídos por uma combinação de éter/álcool e re-extração com éter de petróleo. Amenta (1964) realizou a quantificação de uma mistura de lecitina, colesterol, tripalmitina, ácido palmítico e estearato de colesterol através da separação e identificação por cromatografia em camada delgada, juntamente com padrões de cada substância.

O dicromato ácido é capaz de promover a oxidação de álcoois, aldeídos e cetonas à temperatura ambiente, mas seu poder oxidante se estende a qualquer composto orgânico sob altas temperaturas (FALES, 1971). Um interferente inorgânico se trata do íon cloreto (Cl^-) também capaz de reduzir o cromo (IV) a cromo (III) (DOBBS; WILLIAMS, 1963). A ação do cloro e a autooxidação do íon dicromato são reações paralelas indesejadas, entretanto contornadas pelo uso de ensaios controle nas análises.

A oxidação de matéria orgânica pelo dicromato ácido é inespecífica. Dessa forma, os trabalhos já realizados de quantificação de lipídios biológicos utilizaram métodos de extração com solvente ou separação cromatográfica para isolar a fração de interesse.

Assim, o objetivo deste capítulo foi associar a técnica preparativa de cromatografia em camada delgada à espectrofotometria, na determinação do teor de ésteres etílicos em amostras de biodiesel.

3.2 Material e Métodos

3.2.1 Material

Os reagentes acetato de etila (99%; Synth, Brasil), acetona (99%; Cromoline, Brasil), ácido sulfúrico – H_2SO_4 (98%; Lafan Química, Brasil), dicromato de potássio - $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (99%; Nuclear, Brasil), hexano (99%; Synth, Brasil) e iodo ressublimado

(99,5%; Synth, Brasil) foram todos de grau analítico. Placas Uniplat de Sílica Gel G1000, dimensões de 20cm x 20cm, 1000µm de espessura, sem adição de agente fluorescente, suportadas em vidro (Analtech, Estados Unidos) foram utilizadas para os ensaios de cromatografia em camada delgada preparativa.

3.2.2 Preparo das amostras

Amostras de biodiesel de óleo de soja de teor de ésteres etílicos quantificados por cromatografia gasosa (CG) foram utilizadas na adequação e validação da técnica. Estas análises foram realizadas de acordo com a normativa EN14103 em laboratório terceirizado com emissão de laudos oficiais (Apêndices).

Massas aproximadas de 0,0500g foram pesadas em balança analítica Shimadzu®, modelo AY220 e diluídas com 1000µL de hexano em microtubos tipo Eppendorf®. A massa das amostras de biodiesel com seus respectivos teores de ésteres e concentrações após a diluição estão apresentados na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 – Características das amostras de biodiesel utilizadas nas análises

Nº amostra	Teor de ésteres etílicos (%) *	Massa das amostras pesada em balança (g)	Concentração após diluição (µg/µL)
1	57,2	0,0504	50,4
2	89,0	0,0511	51,1
3	98,7	0,0505	50,5

* Determinado de acordo com a normativa EN14103 em laboratório terceirizado

3.2.3 Cromatografia em camada delgada (CCD)

A preparação da placa foi realizada com pontos de aplicação, ou *slots*, com espaçamento de 1 cm entre uma amostra e outra, e uma distância de 1cm da base da placa. Cada amostra foi aplicada em quatro replicatas e o volume de aplicação foi de 10µL.

Testes preliminares determinaram separação ótima entre bandas de biodiesel e triglicerídeos utilizando fase móvel de hexano/acetato de etila em proporção de

13,3:1 (v/v). Através destes testes, utilizando padrões de biodiesel e triglicerídeos, foi estabelecida a disposição das bandas de interesse na placa para que não fosse necessária a utilização de padrões durante as análises.

Após o término da eluição, até 60% do comprimento da placa, e posterior secagem sob exaustor de ar em capela, a placa foi inserida em uma cuba fechada contendo pérolas de iodo metálico para ligeira pigmentação das bandas dos compostos. A permanência da placa na cuba de pigmentação teve duração de aproximadamente 4 minutos, a qual foi suficiente para a visualização de bandas de leve coloração amarelada (Figura 3.1). As regiões de interesse foram delineadas com lápis e a placa colocada em estufa a 90°C ($\pm 2^\circ\text{C}$) durante 1 hora para total eliminação de traços de iodo e solventes.

Figura 3.1 – Placa de CCD preparativa contendo as três amostras de ésteres etílicos. Foi aplicado um filtro de cor em tom ciano sobre a fotografia digital para melhor visualização. As regiões de interesse, correspondentes às moléculas de ésteres etílicos, foram demarcadas com lápis durante a análise. Destaque em vermelho para a localização da banda de ésteres etílicos (EE). Destaque em marrom para a localização das bandas de triacilgliceróis (TAG), diacilgliceróis (DAG), monoacilgliceróis e glicerol (MAG + GLI)

A aplicação das amostras ocorreu de forma ordenada e crescente (esquerda para a direita na placa) de acordo com teor de ésteres etílicos. No entanto, mesmo sem a rotulagem de cada grupo de amostra, foi possível identificá-los de acordo com a presença e intensidade das bandas adicionais à de ésteres etílicos (EE). A amostra Nº1, com teor de 57,2% de ésteres, apresentou maior quantidade de tri-, di- e monoacilgliceróis não reagidos durante a transesterificação. Já para a amostra Nº3, com teor de 98,7% de ésteres, tem a maioria dos componentes não reagidos (1,3%) atribuída a fração de monoacilgliceróis.

Após o aquecimento em estufa, as bandas delimitadas por lápis foram cuidadosamente raspadas com uma lâmina e seu conteúdo transferido para tubos de vidro com tampa de rosca esmerilhada.

3.2.4 Quantificação de ésteres por espectrofotometria

Amenta (1964) determinou os limites de oxidação de lipídeos biológicos por volume do reagente dicromato de potássio ácido de uma maneira aproximada. A partir de suas observações, testes preliminares em laboratório determinaram que o volume ideal de reagente para completa detecção de 500µg de biodiesel seria 3,5mL, de forma que após a oxidação total dos ésteres haveria um excesso de dicromato a ser quantificado.

Em cada tubo contendo amostra em sílica raspadas da placa foram adicionados 3,5mL de reagente de dicromato de potássio ácido (2,500g $K_2Cr_2O_7$ / 1L H_2SO_4 36N), que possui uma coloração laranja intensa semelhante ao sal de dicromato de potássio. Foram preparados dois ensaios em branco (controle) contendo apenas o reagente e a sílica pura (sem amostra) em quantidades visualmente semelhantes às adicionadas nos tubos contendo as amostras. Seus conteúdos foram homogeneizados vigorosamente em agitador de tubos. Os tubos foram posicionados sem tampa em estufa a 100°C ($\pm 2^\circ C$) durante 5 minutos, para imediata liberação de CO_2 devido à oxidação inicial da amostra. Após esta reação inicial as tampas foram firmemente recolocadas para evitar a entrada de oxigênio no tubo. E os mesmos foram levados para digestão em banho-maria a 100°C ($\pm 0,1^\circ C$) por 35 minutos com periódicas homogeneizações em agitador durante este período, totalizando 40 minutos de digestão. Os tubos contendo amostra sofreram mudança de coloração para tons de verde, enquanto o conteúdo dos tubos controle permaneceu laranja.

Ao final da incubação, o conteúdo dos tubos foi transferido para microtubos eppendorf e prontamente centrifugados a 5.000 rpm por 5 minutos. Em seguida, 0,5mL do sobrenadante límpido foram transferidos para um béquer de 150mL contendo 9,5mL de água destilada para diluição.

A leitura das amostras, realizadas em cubeta de quartzo, foi efetuada em espectrofotômetro Shimadzu, modelo UV-1203, a 350nm utilizando lâmpada de

tungstênio. O espectrofotômetro foi “zerado” com água destilada. Como todos os teores de éster das amostras são conhecidos, uma das amostras foi assumida como padrão para basear o cálculo da quantificação e validar o método. As médias das absorvâncias (ABS) de cada amostra e a média dos ensaios em branco (controle) foram inseridas na Equação 3.1 para cálculo da quantidade de ésteres.

$$\frac{ABS_{\text{branco}} - ABS_{\text{amostra}}}{ABS_{\text{branco}} - ABS_{\text{padrão}}} = \frac{\mu g_{\text{amostra}}}{\mu g_{\text{padrão}}} \quad (3.1)$$

3.2.5 Análise dos resultados

A validação do método foi verificada quanto à precisão dos resultados através do coeficiente de variação (Equação 3.2) e quanto à exatidão do método através dos cálculos do erro relativo percentual (Equação 3.3).

$$\text{Coeficiente de variação} = \frac{\text{desvio padrão}}{\text{média}} \quad (3.2)$$

$$\text{Erro relativo percentual} = \frac{\text{Valor aproximado} - \text{Valor esperado}}{\text{Valor esperado}} \quad (3.3)$$

3.3 Resultados e Discussão

Ao final do período de digestão houve uma diferença na coloração entre os tubos contendo amostra e os tubos sem amostra (branco). Maiores quantidades de lipídeos são evidenciadas nos ensaios de coloração verde mais intensa (Figura 3.2).

Figura 3.2 – Coloração do reagente de dicromato ácido após o período de digestão de 40 minutos a 100°C. Da esquerda para a direita: ensaio branco (sem amostra), amostra N°1, amostra N°2 e amostra N°3

Os resultados das absorbâncias mensuradas para as amostras e os ensaios brancos são apresentados na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 – Absorbâncias dos ensaios das amostras N°1, N°2 e N°3 a 350nm

Absorbância a 350 nm				
	Branco	N° 1	N° 2	N° 3
	0,730	0,399	0,217	0,148
	0,755	0,388	0,213	0,154
	0,745	0,397	0,193	0,146
	0,751	0,412	0,221	0,160
Média	0,745	0,399	0,211	0,152

Na equação 3.1, a quantificação de uma amostra é baseada na concentração conhecida de um padrão. Assumindo uma amostra como padrão, os resultados de outras duas amostras podem ser calculados (Tabela 3.3).

Tabela 3.3 – Resultados expressos em quantidade de biodiesel presente no volume de aplicação na placa (10µL) e porcentagem de biodiesel em relação à massa total (teor).

Amostra	Cálculo com base em N°1		Cálculo com base em N°2		Cálculo com base em N°3	
	Massa de biodiesel em 10µL (µg)	Teor de éster (%)	Massa de biodiesel em 10µL (µg)	Teor de éster (%)	Massa de biodiesel em 10µL (µg)	Teor de éster (%)
N°1	288,288*	57,2*	294,60 ± 9,22	58,45 ± 1,83	290,83 ± 9,37	57,70 ± 1,86
N°2	445,14 ± 13,63	87,11 ± 2,67	454,79*	89,00*	448,79 ± 8,25	87,82 ± 1,61
N°3	494,45 ± 15,53	97,91 ± 3,08	505,23 ± 9,25	100,04 ± 1,83	498,43*	98,7*

* valores esperados de massa de amostra e teor de ésteres

A Tabela 3.3 mostra que os resultados para a amostra N°1, calculado com base na amostra N°2 (58,45%) e com base na amostra N°3 (57,70%) aproximam-se do valor esperado de 57,2% de teor de ésteres obtido por cromatografia gasosa. Da mesma forma, a amostra N°2 (valor esperado de 89,0%) obteve valores aproximados de 87,11% (com base em N°1) e 87,82 (com base em N°3). A amostra N°3 (valor esperado de 98,7%) obteve valores aproximados de 97,91% (com base em N°1) e 100,04% (com base em N°2). Os desvios padrões obtidos variaram entre ± 2 -3%, inferiores àqueles obtidos por Amenta (1964), que apresentou desvios padrões entre ± 3 -6%. A análise dos resultados para determinação da eficiência do método é apresentada na Tabela 3.4 para os valores de teor de éster.

Tabela 3.4 – Coeficiente de variação e erro percentual relativo para os teores de éster determinados pelo método

Amostra	Cálculo com base em N°1		Cálculo com base em N°2		Cálculo com base em N°3	
	Coeficiente de variação	Erro percentual relativo	Coeficiente de variação	Erro percentual relativo	Coeficiente de variação	Erro percentual relativo
N°1	-	-	0,03	2,19	0,03	0,87
N°2	0,03	-2,12	-	-	0,02	-1,33
N°3	0,03	-0,80	0,02	1,36	-	-

Os coeficientes de variação demonstraram que houve precisão nos resultados de teor de éster em relação à média e que as variações encontradas corresponderam a valores inferiores a 5% da mesma. Já a observação dos erros percentuais permitiu concluir que a amostra N°3 foi quantificada com maior exatidão, seguida pela amostra N°2 e, por último, N°1. Isto porque os cálculos com base no valor obtido para a amostra N°3 (amostra N°3 como padrão) resultaram no menor

erro percentual relativo ao valor esperado, determinado por cromatografia gasosa. Esta informação é útil apenas quando se realiza uma análise contendo mais de uma amostra de concentração conhecida (padrões).

Em geral, o método empregado determinou os teores de éster conhecidos com precisão e exatidão e foi validado como uma ferramenta confiável na quantificação de ésteres (biodiesel). No entanto, o método possui diversas etapas que poderiam justificar eventuais diferenças encontradas nos resultados.

A coleta da sílica contendo a amostra para o interior dos tubos e a respectiva extração da amostra na interface sílica/dicromato são etapas de transferência quantitativa altamente passíveis de erro devido a perdas ou agitação insuficiente durante o período de digestão (AMENTA, 1964). Além disso, a contaminação dos tubos digestores com moléculas orgânicas pode também causar interferências na medida das absorbâncias. Portanto, visto que a metodologia baseia-se na quantidade de reagente reduzido, todas as substâncias orgânicas devem ser totalmente eliminadas como, por exemplo, solventes orgânicos e impurezas nos tubos de ensaio (BLOOR, 1929). Desta forma, antes do início dos ensaios aqui apresentados, os tubos passaram por metodologia de limpeza descrita por Fales (1971). A limpeza é semelhante à etapa de digestão, em que apenas o reagente de dicromato ácido é inserido ocupando grande parte da capacidade máxima do tubo, sob temperatura de 115°C ($\pm 2^{\circ}\text{C}$), para eliminação de toda a matéria orgânica presa ao tubo. Outro fator que deve ser considerado é o erro interno da balança analítica utilizada na pesagem de 0,05g das amostras de biodiesel para diluição. A balança analítica Shimadzu, modelo AY220, possui um erro interno de 0,001g. Realizando-se o cálculo do teor de ésteres a partir de uma massa inicial com variação de $\pm 0,001$, os resultados finais para o teor de éster, com base em N°3 (N°3 como padrão), teriam uma variação de $\pm 3,8\%$.

A determinação dos ésteres etílicos foi realizada em espectrofotômetro a 350nm com o objetivo de quantificar o íon $\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}$ não reagido (AMENTA, 1964). Neste comprimento de onda essa espécie apresenta sinal máximo de absorbância e sua presença é calculada pela diferença das absorbâncias das amostras e pelo ensaio controle contendo apenas o reagente. A Figura 3.3 apresenta o espectro de

varredura a 350nm de amostras contendo reagente puro (dicromato ácido), reagente e sílica e reagente mais biodiesel.

Figura 3.3 – Espectro de varredura para um ensaio em branco (controle) contendo apenas o reagente de dicromato ácido (sem adição de amostra), ensaio do reagente com adição de sílica gel excluindo-se a etapa de centrifugação e ensaio do reagente com adição de biodiesel

A curva azul representa a amostra de biodiesel presente em quantidades suficientes para reduzir o reagente de dicromato até praticamente sua totalidade. Neste método é possível utilizar a água para eliminar emissões de fundo, ou “zerar” o aparelho porque o dicromato totalmente oxidado apresenta absorvâncias semelhantes ao solvente universal.

Alguns autores, no entanto optaram por fazer a determinação direta dos íons $\text{Cr}(\text{SO}_4)_2^{-2}$ a 580-600nm, que representam a parcela consumida pela oxidação da amostra (BRAGDON, 1951; FALES, 1971). Entretanto, em 350nm ocorre a maior diferença de sinal entre as espécies oxidada e reduzida do reagente ao passo que em 580-600nm essa diferença se torna bem menor. Embora em 580-600nm a análise utilize o reagente puro para “zerar” o espectrofotômetro, a pequena faixa de trabalho potencializa o efeito de interferentes e ocorrência de erros.

A curva vermelha (Figura 3.3) apresenta o ensaio realizado apenas com o reagente e sílica, sem adição de amostra, no qual não houve a centrifugação do conteúdo. A sílica em suspensão, mesmo que em pequena quantidade, é um fator de interferência na leitura, revelando a importância da etapa de centrifugação na técnica. Sendo assim, a centrifugação foi realizada em todos os ensaios.

O reagente dicromato ácido armazenado em recipiente fechado ao abrigo da luz permanece conservado durante longos períodos de tempo (BRAGDON, 1951). Embora seu preparo envolva a total solubilização do dicromato de potássio em ácido sulfúrico concentrado, a absorvância pode variar mediante variações de temperatura, presença de oxigênio, luz e umidade a cada abertura do frasco. Essa característica resulta na incerteza da quantidade de dicromato presente no reagente, pois a absorvância do reagente puro não é fixa, embora se conheça a quantidade inicial de dicromato dissolvida. Dessa forma não é possível construir uma curva padrão com diferentes quantidades de amostra de éster correlacionando-as com a absorvância, pois a absorvância do tubo branco não é fixa. Análises em diferentes dias não resultam em resultados de absorvância semelhantes. No entanto, uma curva de diluições do dicromato puro foi capaz de fornecer a correlação entre absorvância e concentração do sal na solução aquosa (Figura 3.4).

Figura 3.4 – Curva padrão com diferentes concentrações de dicromato de potássio. As diluições foram feitas em água destilada. Leituras foram realizadas em triplicata a 350nm com desvio padrão desprezível ($> 0,00$)

Grupos de moléculas semelhantes entre si, como ésteres etílicos de óleo de soja, promovem o consumo do dicromato de maneira constante (Tabela 3.4). Ou seja, uma amostra de lipídeos consome uma quantidade de dicromato proporcional à concentração de lipídeos existente e esta relação é fixa para o mesmo tipo de lipídeos, por exemplo, ésteres etílicos derivados de óleo de soja.

A partir da equação linear calculou-se a quantidade de dicromato consumida pela diferença entre a absorbância lida do ensaio em branco (controle) e os ensaios contendo amostra. Para as amostras N° 1, 2 e 3 os resultados são apresentados na Tabela 3.4.

Tabela 3.4 – Correlação entre a redução do íon dicromato e oxidação de biodiesel nas amostras

Ensaio	Massa de ésteres	Média das absorbâncias	$Cr_2O_7^{-2}$ excedente	$Cr_2O_7^{-2}$ consumido	Consumo de $Cr_2O_7^{-2}$ por μg de biodiesel
Branco	0 μg	0,745	47,20 μg	0	-
N° 1	288,29 μg	0,399	23,82 μg	23,38 μg	0,081 μg
N° 2	454,79 μg	0,211	11,12 μg	36,08 μg	0,0793 μg
N° 3	498,43 μg	0,152	7,13 μg	40,07 μg	0,0804 μg

As análises realizadas revelaram um consumo médio de $0,080 \pm 0,001 \mu\text{g}$ de dicromato para cada $1 \mu\text{g}$ de biodiesel. Esta correlação é válida apenas para a composição química dos ésteres etílicos obtidos a partir de óleo de soja utilizados neste trabalho e foi mantida em ensaios posteriores, comprovando a relação matemática constante entre a redução do dicromato e oxidação da amostra.

Fales (1971) estudou a influência do tempo de digestão por até 60 minutos, afirmando que tempos de 30 a 40 minutos seriam ideais para total oxidação da amostra sem alteração do reagente. Neste estudo, a etapa de digestão a 100°C foi avaliada em períodos mais longos e para diferentes quantidades das amostras de biodiesel a fim de verificar o comportamento do reagente. A Figura 3.5 apresenta as absorbâncias mensuradas para diferentes massas de amostra nos períodos de 35, 70, 105 e 140 minutos de digestão.

Figura 3.5 – Absorbâncias a 350nm do íon dicromato em incubação durante 35, 70, 105 e 140 minutos. De cima para baixo, ensaios contendo 0µg, 100µg, 200µg, 300µg e 400µg de biodiesel adicionados a 3mL de reagente dicromato ácido. As leituras foram realizadas em cubetas de quartzo

Períodos de incubação de 45 minutos entre temperaturas de $30\text{-}45^\circ\text{C}$ foram capazes de proporcionar total oxidação das amostras de lipídios biológicos, preservando a ação do reagente (BLOOR, 1949, AMENTA, 1964). Na Figura 3.5, em 70 minutos observa-se aumento do sinal, ou absorbância, de íons dicromato nos ensaios com menores quantidades de lipídeos (100-200µg) e redução no sinal para

maiores quantidades (300-400µg). Isto pode ser explicado pelos fenômenos de reoxidação do Cromo VI a Cromo III e decomposição do reagente baseados na reação de aquecimento do dicromato em ácido sulfúrico:

Fonte: Fales (1971)

Após oxidação completa de pequenas quantidades de matéria orgânica ainda existe oxigênio em solução com capacidade para promover a reoxidação do cromo catalisada pela temperatura. Dessa forma, quando o oxigênio remanescente foi totalmente consumido observou-se queda do sinal em 140 minutos, evidenciando destruição do reagente. Maiores quantidades do éster (300-400µg) retiram o oxigênio da solução rapidamente, promovendo o deslocamento de equilíbrio da reação para a direita para maior redução do cromo e a consequente diminuição da absorbância (FALES, 1971). A hipótese apresentada é suportada pela manutenção das absorbâncias dos ensaios em branco. As alterações ocorridas na absorbância, para a mesma quantidade de ésteres, apenas com variações no período de incubação ou digestão na análise, são suficientes para gerarem resultados errôneos na quantificação.

O método apresentado foi capaz de fornecer a quantidade de ésteres presentes na amostra com um baixo erro de reprodução, desde que precisamente controladas todas as etapas do processo. Devido à obtenção de bons resultados aqui apresentados, o método de separação por cromatografia em camada delgada e quantificação de ésteres por espectrofotometria foi utilizado nas determinações dos capítulos subsequentes.

3.4 Conclusões

A ação oxidante do dicromato ácido é inespecífica sobre a matéria orgânica e tem efeito sobre grande variedade de compostos. Portanto, a quantificação

comparativa de biodiesel deve ser realizada entre grupos de moléculas isolados e oriundos da mesma fonte (por exemplo, ésteres etílicos de óleo de soja). Foi possível estabelecer uma correlação entre a quantidade de ésteres etílicos e o consumo de dicromato correspondente através da curva padrão de dicromato, fixada em 0,08µg de dicromato consumido para cada µg de biodiesel.

A técnica demonstrou versatilidade, com potencial para utilização como ferramenta alternativa a métodos cromatográficos de quantificação de biodiesel de maior complexidade, dispendiosos e nem sempre existentes nos locais de produção e análise de ésteres.

Referências

AMENTA, J.S. A rapid chemical method for quantification of lipids separated by thin-layer chromatography. **Journal of Lipid Research**, Bethesda, v. 5, p. 270-272, 1964.

BANG, I. Verfahren zur Titrimetrischen Mikrobestimmung der Lipoidstoffe. **Biochemische Zeitschrift**, Berlin, v. 91, p. 86, 1918.

BANSAL, K.; MCCRADY, J.; HANSEN, A.; BHALERAO, K. Thin layer chromatography and image analysis to detect glycerol in biodiesel. **Fuel**, Guildford, v. 87, p. 3369–3372, 2008.

BLOOR, W.R. The determination of small amounts of lipid in blood plasma. **Journal of Biological Chemistry**, Bethesda, v. 77, p. 53-73, 1928.

_____. A colorimetric procedure for determination of small amounts of fatty acid. **Journal of Biological Chemistry**, Bethesda, v. 170, p. 671-674, 1947.

BRAGDON, J.H. Colorimetric determination of blood lipids. **Journal of Biological Chemistry**, Bethesda, v. 190, p. 513-517, 1951.

BOYLES, W. **The science of chemical oxygen demand**. (Lit No. 7053-Technical Information Series Booklet, 9). Disponível em: <<http://www.hach.com/asset-get.download-en.jsa?code=61786>>. Acesso em: 03 abr. 2014.

DOBBS, R.A.; WILLIAMS, R.T. Elimination of chloride interference in the chemical oxygen demand test. **Analytical Chemistry**, Washington, v. 35, n. 8, p. 1064-1067, 1963.

FALES, F.W. Evaluation of a spectrophotometric method for determination of total fecal lipid. **Clinical Chemistry**, Washington, v. 17, n. 11, p. 1103, 1971.

KIBRICK, A.C.; SKUPP, S.J. Colorimetric method for determination of fatty acids in blood by oxidizing with dichromate. **Archives of Biochemistry and Biophysics**, New York, v. 44, p. 134, 1953.

KOTAS, J.; STASICKA, Z. Chromium occurrence in the environment and methods of its speciation. **Environmental Pollution**, London, v. 107, p. 263-283, 2000.

KREMMER, T.; FERENCZY, E.; POSCH, E. Quantitative determination of serum lipid fractions by thin layer chromatography and dichromate oxidation. **Chromatographia**, New York, v. 2, n. 4, p. 142-147, 1969.

MIRETZKY, P.; FERNANDEZ CIRELLI, A. Cr(VI) and Cr(III) removal from aqueous solution by raw and modified lignocellulosic materials: a review. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 180, p. 1–19, 2010.

PISAREVSKY, A.M.; POLOZOVA, I.P.; HOCKRIDGE, P.M. Chemical oxygen demand. **Russian Journal of Applied Chemistry**, Moscow, v. 78, n. 1, p. 101-107, 2005.

SPERRY, W.M.; BRAND, F.C. The determination of total lipids in blood serum. **Journal of Biological Chemistry**, Bethesda, v. 213, p. 69-76, 1955.

WECKHUUSEN, B.M.; WACHS, I.E.; SCHOONHEYDT, R.A. Surface chemistry and spectroscopy of chromium in inorganic oxides. **Chemical Reviews**, Washington, v. 96, p. 3327-3349, 1996.

4 TRANSESTERIFICAÇÃO DE MISCELAS ETANÓLICAS DE ÓLEO DE SOJA SOB CATÁLISE HETEROGÊNEA DO FOSFATO DE POTÁSSIO TRIBÁSICO (K_3PO_4)

Resumo

A utilização da catálise heterogênea na produção de biodiesel busca minimizar ou eliminar os recursos gastos com a purificação do produto final e aquisição constante de catalisador. O fosfato de potássio (K_3PO_4) é um composto que possui características desejáveis para ser utilizado industrialmente como catalisador heterogêneo. Este composto apresenta vantagens como baixo custo, reduzida solubilidade nos reagentes e sua atividade catalítica independente de ativação ou modificações em sua forma original. O objetivo deste trabalho foi avaliar a transesterificação de misturas etanólicas de óleo de soja sob catálise heterogênea utilizando o K_3PO_4 como catalisador. A sílica gel foi adicionada à reação como agente anti-humectante para impedir a hidratação em excesso do K_3PO_4 . Parâmetros de reação foram testados para obter as condições de agitação, razão molar (RM) e quantidade de catalisador que resultem em máximo rendimento em ésteres etílicos pelo delineamento experimental composto central. Dados foram analisados para gerar gráficos de contorno e um modelo matemático válido. Os resultados determinaram que todas as variáveis analisadas e suas interações foram estatisticamente significativas. O modelo foi validado experimentalmente gerando $96,4 \pm 0,71\%$ em ésteres etílicos sob as condições reacionais de RM óleo/etanol 1:12, concentração de catalisador 5% em relação a massa de óleo, temperatura de $70^\circ C$, sob agitação de 400 rpm por 100 minutos de reação. A produção de ésteres etílicos foi otimizada, no entanto foram encontrados indícios de solubilização do K_3PO_4 devido à presença de água no meio reacional. A solubilização do K_3PO_4 resultou em uma diminuição da atividade catalítica, recuperação incompleta do catalisador e dificuldades na purificação do biodiesel. Apesar disso, o K_3PO_4 se mostrou um composto de alta atividade catalítica, capaz de promover a transesterificação de misturas etanólicas em ésteres etílicos.

Palavras-chave: Otimização, Delineamento composto central, Sílica gel

Abstract

The use of heterogeneous catalysts for biodiesel production seeks to minimize or eliminate the expenses on the purification of the final product and constant acquisition of catalyst. Potassium phosphate is a compound having desirable characteristics to a heterogeneous catalyst for industrial use such as low cost, low solubility in the reactants and catalytic activity independent of activation or modification to its original shape characteristics. The objective of this study was to evaluate the ethanolic transesterification of soybean oil miscellae in heterogeneous catalysis of tri-potassium phosphate. Silica gel was added as anti-humectant agent to prevent excess hydration of K_3PO_4 by water molecules in the medium. Reaction parameters were tested to identify the conditions of agitation, molar ratio and catalyst amount that results in maximum yield of ethyl esters through a central composite

design. Data were analyzed to generate contour plots and a valid mathematical model. Results determined that all variables and their interactions were statistically significant. The model was validated experimentally by yielding $96.4 \pm 0.71\%$ in ethyl esters under the conditions of 1:12 RM, 5% catalyst, 400 rpm agitation in 100 minutes of reaction. The production of ethyl esters was optimized, however indications of K_3PO_4 dissolution in the reaction medium were found. Dissolution of K_3PO_4 results in decreased catalytic activity, incomplete recovery of the catalyst and difficulties in the purification of biodiesel and glycerol. The catalyst showed high catalytic activity and ability to promote the transesterification of ethanolic miscellae in ethyl esters despite the evidence of loss by means of dissolution. These findings should contribute as the basis to future studies with the goal of increasing the efficiency of the reaction.

Keywords: Optimization; Central composite design; Silica gel

4.1 Introdução

A produção de biodiesel em escala industrial realizada através da utilização de catalisadores heterogêneos pode minimizar ou até eliminar os problemas de geração de efluentes e gasto de recursos financeiros devido à constante aquisição de catalisador (DI SERIO et al., 2008). A purificação do biodiesel e glicerina é facilitada pela retirada de catalisadores heterogêneos por filtração. Neste caso, o catalisador é recuperado e poderá ser reinserido em reações de transesterificação subsequentes (MOOTABADI et al., 2010). Para isso, essa via deverá superar os atrativos pertencentes à catálise homogênea alcalina de forma eficaz que mobilize a substituição. As principais características desejáveis em catalisadores utilizados em reações de transesterificação são:

1. Altos rendimentos
2. Alta taxa de conversão/reduzido tempo de reação
3. Baixo custo de obtenção/produção
4. Alta oferta/disponibilidade de mercado
5. Ausência de condições especiais de reação ou requerimentos químicos (BOURNAY et al., 2005).

Catalisadores homogêneos e heterogêneos variados atendem a partes das condições supracitadas. O aumento na eficiência e viabilidade da produção de biodiesel necessita do constante estudo de novos catalisadores, novas matérias-primas, ou ainda, a otimização de processos com os catalisadores e matérias-primas disponíveis.

Muitos compostos sólidos heterogêneos já foram usados na transesterificação de óleos, alcançando altos rendimentos de conversão em ésteres alquílicos (ZHANG et al., 2009; LOU; ZONG; DUAN, 2008; JACOBSON et al., 2008). No entanto, o alto custo desses compostos ou dos processos altamente energéticos envolvidos em sua preparação dificultam a utilização da catálise heterogênea em lugar da homogênea na produção industrial de biodiesel. Catalisadores heterogêneos em geral apresentam múltiplas etapas de preparação para ativação da atividade catalítica ou manutenção da estrutura sólida do catalisador durante o processo.

O fosfato de potássio tribásico, ou fosfato tripotássico (K_3PO_4) é um sal iônico, de coloração branca, altamente higroscópico. Apresenta alta solubilidade em água e é insolúvel em metanol, etanol e glicerídeos (CRC, 1985). Assim, a presença de traços de água na matéria-prima e a natural formação de moléculas de água durante a reação de esterificação de ácidos graxos são fatores que podem prejudicar o desempenho do fosfato de potássio como catalisador na produção de biodiesel. A solubilidade do catalisador em água e sua natureza alcalina favorecem a formação de sabões, ocasionando baixo rendimento de ésteres (QUIAN et al., 2008; MA; HANNA, 1998). Alternativas como o uso de materiais adsorventes como sílicas, zeólitas e peneiras moleculares podem contribuir na remoção da água no meio reacional. Apesar disso, o fosfato de potássio apresenta a vantagem de ser utilizado em reações químicas sem a necessidade de etapas de preparação do sal, exercendo naturalmente sua atividade catalítica (DE FILIPPIS; BORGIANNI; PAOLUCCI, 2005; ARZAMENDI et al., 2008).

A atividade catalítica do fosfato de potássio está centrada no potencial alcalino do ânion fosfato. Na superfície do catalisador ocorre a retirada do hidrogênio do etanol promovendo a formação de íons etóxido em um mecanismo semelhante àquele seguido por compostos alcalinos homogêneos (AL-ZAINI, 2012). O íon PO_4^{3-} é a base conjugada do ácido muito fraco HPO_4^{2-} , o que lhe confere uma força alcalina relativamente alta. Além disso, a forte eletropositividade exercida pelo metal alcalino potássio aumenta a atividade catalítica básica deste composto, ou seja, a sua capacidade de produção do íon etóxido (ARZAMENDI et al., 2008).

Guan et al. (2009) e Al-Zaini, Adesina e Olsen (2010) empregaram o fosfato de potássio tribásico na produção de biodiesel a partir de óleo residual de frituras, alcançando níveis de conversão acima de 95% sob condições moderadas de reação

(até 70° C; 120 minutos de reação). Este resultado é muito interessante uma vez que em serviços de alimentação e restaurantes os óleos submetidos ao processo de fritura são expostos a temperaturas que variam de 160° a 200° C por longos períodos de tempo e, na maioria das vezes, o mesmo óleo é reutilizado sucessivamente por até semanas (KULKARNI, 2010). Esse tratamento térmico e o contato com alimentos alteram a composição química e física dos óleos residuais, entre elas: aumento da viscosidade, desenvolvimento de coloração escura, aumento no teor de ácidos graxos livres, superior a 2% em peso, e aumento da umidade. (NAWAR, 1984; WATANABE, 2001; ZHANG, 2003). Óleos residuais são considerados uma matéria-prima de baixa qualidade, do ponto de vista químico, para uso na transesterificação em biodiesel. Óleos de alta qualidade, como os refinados, garantem uma transesterificação com altos níveis de conversão em menor tempo de reação (LEUNG; WU; LEUNG, 2010). Entretanto, o custo da matéria-prima de alta qualidade representa 70 a 80% do custo de produção do biodiesel, o que impulsiona pesquisas pela busca por matérias-primas de baixo custo e de alta qualidade (MA; HANNA, 1999).

A miscela etanólica rica em óleo soja obtida a partir da extração de óleo utilizando o etanol como solvente apresenta características favoráveis como matéria-prima de baixo custo para produção de biodiesel (Tabela 4.1). O etanol promove um pré-refino no óleo reduzindo o teor de ácidos graxos livres e fosfolipídeos o que permite o uso direto da miscela rica sem necessidade de refino (SANGALETTI-GERHARD et al., 2014).

Tabela 4.1 – Composição geral da miscela rica obtida em extrator a partir de soja laminada e solvente etanol

Parâmetros	Miscela rica
Lípideos (%)	90
Etanol (%)	6,5
Material não-volátil (%)	91,7
Fósforo (mg P/kg)	189,9
Material insaponificável (%)	1
Índice de iodo (g/100 g)	115,6
Índice de peróxido (meq/kg)	10,9
Teor de ácidos graxos livres (%)	0,4
Índice de acidez (mg KOH/g)	0,8
Viscosidade cinemática a 40° C (mm ² /s)	21,3
Massa específica (kg/m ³ a 20° C)	910
Água (%)	0,3
Estabilidade oxidativa a 110° C (h) - Rancimat	20 a 24

Fonte: adaptado de Sangaletti (2012)

Desde o início da década de 2000, a transesterificação direta de misturas etanólicas ricas em óleo se consolidou como uma forte linha de pesquisa no Laboratório de Óleos e Gorduras. Neste período, foram realizados trabalhos envolvendo a catálise alcalina e enzimática para a conversão de misturas de óleo de soja em ésteres etílicos (SANGALETTI, 2012; SANGALETTI-GERHARD et al., 2014; SANGALETTI et al., 2013). O elevado rendimento de biodiesel (97% de ésteres etílicos) alcançado por catalisador alcalino homogêneo (SANGALETTI-GERHARD et al., 2014) reforçaram a necessidade de busca por processos mais limpos que integrem as cadeias produtivas de óleos vegetais e biodiesel. Considerando que, com a produção de misturas etanólicas esterificáveis pode-se eliminar etapas de refino e, conseqüentemente, consumir menos tempo, recursos financeiros e ambientais, a expansão de conhecimentos relativos à transesterificação de misturas de óleo vegetal em um processo que permita a recuperação de catalisadores heterogêneos deve ser explorada. A miscela rica em óleo apresenta uma composição comparável aos óleos refinados industrialmente (SANGALETTI, 2012). A parcela lipídica trabalhada (miscela rica) é de qualidade superior aos óleos residuais utilizados pelos trabalhos de Guan et al. (2009) e Al-Zaini, Adesina e Olsen (2010).

Independente do tipo de catalisador ou matéria-prima, a alcoólise de óleos vegetais necessita de constante agitação, pois é necessária a mistura intrínseca de duas fases, alcoólica e oleosa, de miscibilidade parcial, para forçar a transferência de massas no meio reacional (MARCHETTI; MIGUEL; ERRAZU, 2007; ZHOU; KONAR; BOOCOOCK, 2003). Ainda, o uso de catalisadores essencialmente iônicos e polares dificulta a penetração desses compostos em fase oleosa para realização da reação (COLUCCI; BORRERO; ALAPE, 2005). Este é um dos fatores avaliados em estudos de otimização da transesterificação utilizando catalisadores heterogêneos. Da mesma forma, a razão molar entre óleo e álcool, temperatura e concentração de catalisador são alvos de estudos para todas as modalidades de transesterificação, uma vez que o uso de álcool em excesso favorece a formação dos produtos de reação (MEHER; VIDYA SAGAR; NAIK, 2006).

O objetivo deste capítulo foi comprovar a viabilidade técnica da transesterificação de mistelas etanólicas de óleo de soja em um processo de catálise heterogênea utilizando uma mistura de fosfato de potássio tribásico e sílica gel. Utilizando a ferramenta de superfície de resposta, os parâmetros de agitação, razão molar e quantidade de catalisador foram avaliados para determinar as condições que resultem em máximo rendimento em ésteres etílicos.

4.2 Material e Métodos

Os ensaios foram realizados no Laboratório de Óleos e Gorduras, com exceção da determinação de teor alcoólico de mistelas, realizada no Laboratório de Bebidas Alcoólicas; ambos situados no Departamento de Agroindústria, Alimentos e Nutrição da ESALQ/ USP.

4.2.1 Material

Os reagentes acetato de etila (99%; Synth, Brasil), acetona (99%; Cromoline, Brasil), ácido sulfúrico (98%; Lafan Química, Brasil), dicromato de potássio $K_2Cr_2O_7$ (99%; Nuclear, Brasil), etanol (99,5%/; Chemco, Brasil), fosfato de potássio tribásico ($\geq 98\%$, Sigma-Aldrich, Estados Unidos), glicerina (99,5%, F. Maia, Brasil), hexano (99%; Synth, Brasil), hidróxido de sódio NaOH (99%; Synth, Brasil), permanganato de potássio $KMnO_4$ ($\geq 98\%$; Synth, Brasil) foram todos de grau analítico. Sílica gel G

60 0,063-0,2mm (Macherey-Nagel, Alemanha) foi utilizada como agente antiulectante.

As placas Polygram Sil G/UV com 0,2mm de espessura (Macherey-Nagel, Alemanha) foram utilizadas para os ensaios de cromatografia em camada delgada analítica. Placas Uniplat de Sílica Gel G1000 com 1000µm de espessura, dimensões de 20cm x 20cm, sem adição de agente fluorescente, suportadas em vidro (Analtech, Estados Unidos) foram utilizadas para os ensaios de cromatografia em camada delgada preparativa.

A soja laminada utilizada como matéria-prima oleaginosa foi fornecida pela empresa Granol (Bebedouro-SP). A miscela rica utilizada como matéria-prima lipídica foi obtida segundo Sangaletti (2012) pela extração de óleo utilizando etanol como solvente.

4.2.2 Produção de mistelas etanólicas de óleo de soja

Os lotes de soja laminada, matéria-prima para obtenção do óleo, foram analisados quanto ao teor de água (método 925.10 AOAC (1995)) e lipídeos em extrator de Soxhlet com o solvente n-hexano (IUPAC 1.122 (1979)).

A extração ocorreu por imersão em um tanque com camisa dupla de vapor, contendo um cesto vazado interno, ambos de aço inox, que sustentam o saco de algodão, onde se acomoda a soja laminada. Sobre ela foi acoplada uma hélice que promoveu agitação, movimentada por um motor. O sistema contou com um condensador de bolas para impedir a saída do etanol por evaporação e um termômetro. A temperatura de extração foi a de ebulição do etanol (78°C), e a proporção soja/solvente foi de 1:2 m/v mais volume de álcool para embebição. Foram realizados dois banhos para obter um teor de óleo residual mínimo no farelo. Conforme testes preliminares realizados no laboratório, a miscela proveniente da extração apresenta uma relação óleo/etanol de 1:15 a 1:20 v/v. Com o resfriamento da miscela até temperatura ambiente, esta separa-se em duas fases, uma rica em álcool, com até 5% de óleo e outra rica em óleo, com até 25% de etanol. A miscela pobre em óleo foi reutilizada nas extrações posteriores. A miscela rica em óleo foi usada no estudo dos ensaios de transesterificação para produção de biodiesel. Para cada lote de mistelas obtido, foi feita a caracterização quanto ao teor de óleo

através da metodologia descrita por Hara e Radin (1978), bem como a determinação do teor de álcool por destilação seguida por análise em densímetro digital.

4.2.3 Delineamento experimental

O resultados do estudo da transesterificação de mistelas foram analisados utilizando o método de superfície de resposta pelo delineamento composto central, do inglês *Central Composite Design* (CCD). Foram analisados os efeitos em três níveis (Tabela 3.2), de três variáveis explanatórias compondo um desenho experimental do tipo fatorial 2^3 . O experimento foi composto por doze ensaios realizados em ordem aleatória. A Figura 4.1 apresenta uma representação gráfica do desenho experimental. Cada ensaio está representado por combinações de coordenadas x, y e z, que por sua vez são análogas aos vértices de um cubo no plano cartesiano. Ao todos se somam oito pontos axiais e quatro repetições de um ponto central.

Figura 4.1 – Representação dos ensaios do estudo em plano cartesiano

As variáveis explanatórias estudadas foram: agitação, razão molar entre óleo e álcool (RM) e concentração de catalisador. A variável resposta foi o rendimento em ésteres etílicos (biodiesel). Cada ensaio foi realizado combinando as três variáveis explanatórias em três diferentes níveis, dois externos (+1; -1) e um central (ponto 0) como apresentado nas Tabelas 4.2 e 4.3.

Tabela 4.2 – Representação dos níveis reais e codificados das variáveis explanatórias da análise

Variáveis explanatórias	Níveis		
	-1	0	+1
Razão molar de óleo/etanol (mol/mol)	1:6	1:9	1:12
Agitação (rpm)	120	180	240
Catalisador (% m/m)*	6	9	12

*: porcentagem de catalisador em relação à massa de óleo.

O efeito das variáveis explanatórias foi analisado revelando a influência de cada uma no valor da variável resposta, dessa forma as condições ótimas de reação se combinaram para obtenção de rendimento máximo.

Os parâmetros e resultados dos ensaios foram inseridos no programa Statistica 12[®] (STATSOFT, 2012). Em seguida foi realizada um estudo dos efeitos das variáveis, a geração de um modelo matemático ajustado e uma análise de variância com teste F para verificar a significância da regressão linear, resultando na confecção de gráficos de contorno.

Tabela 4.3 – Delineamento experimental dos ensaios em estudo na reação de transesterificação

Ensaio	Razão molar óleo/álcool (mol/mol)		Agitação (rpm)		Catalisador (%)	
	codificado	real	codificado	real	codificado	real
1	-1	1:6	-1	120	-1	6
2	+1	1:12	-1	120	-1	6
3	-1	1:6	+1	240	-1	6
4	+1	1:12	+1	240	-1	6
5	-1	1:6	-1	120	+1	12
6	+1	1:12	-1	120	+1	12
7	-1	1:6	+1	240	+1	12
8	+1	1:12	+1	240	+1	12
9	0	1:9	0	180	0	9
10	0	1:9	0	180	0	9
11	0	1:9	0	180	0	9
12	0	1:9	0	180	0	9

4.2.4 Transesterificação de mistelas etanólicas de óleo de soja sob catálise heterogênea do fosfato de potássio tribásico

Testes preliminares mostraram que após o início da reação o K_3PO_4 puro tornava-se um aglomerado hidratado, acumulando-se nas paredes e fundo do balão de vidro. Essa conformação impedia sua distribuição entre os reagentes e a agitação da mistura como um todo. Para remediar esta hidratação foi adicionada sílica gel na mesma proporção em massa que o catalisador (sílica:catalisador 1:1), possibilitando a condução da reação e a homogeneização do catalisador.

Os reagentes foram pesados e dosados segundo as condições descritas na Tabela 4.2, com base na massa de 50g de miscela rica, que equivalem a aproximadamente 45g de óleo de soja. O catalisador fosfato de potássio (K_3PO_4) foi utilizado na proporção de 1:1 com a sílica gel (agente antiemectante) em todos os ensaios. Todos os reagentes foram inseridos em balão de fundo chato de capacidade de 125 mL. A reação foi conduzida acoplado-se o balão a um condensador de bolas, conectado à saída de água para resfriamento interno. Todo o sistema foi montado sobre um recipiente com água aquecida por um agitador magnético com placa aquecedora a 70°C ($\pm 2^\circ\text{C}$). Para cada reação foi utilizada uma barra magnética lisa e cilíndrica de 15mm. O início do tempo de reação foi considerado no momento em que a agitação magnética foi ligada. O aparelho com chapa aquecedora e agitação magnética da marca Tecnal modelo TE-0853 possui função de temperatura controlada com mostrador digital e agitação programada medida em porcentagem da rotação máxima do aparelho. Em contato com as partículas sólidas de catalisador a barra magnética era constantemente retirada de seu eixo quando programada para agitações mais vigorosas. Essa é a justificativa para a realização do estudo da transesterificação nas faixas de agitação de 120, 180 e 240 rpm, consideradas ligeiramente baixas para reações com catalisadores heterogêneos. Cada ensaio do delineamento experimental foi conduzido durante um tempo de reação de 2 horas. Após a determinação das condições ideais de reação, foi feita uma avaliação do tempo ótimo para alcance do máximo rendimento.

Após o término da reação foi realizada a filtração a vácuo com papel de filtro do tipo faixa azul para retirada das partículas sólidas referentes ao catalisador e sílica. O líquido filtrado foi transferido para um bquer e posicionado em placa aquecedora à temperatura de 55°C ($\pm 2^\circ\text{C}$) por 40 minutos. Durante este período foi adicionado

5g de glicerina pura, grau analítico, seguida de homogeneizações frequentes (aproximadamente de 5 em 5 minutos) do conteúdo do béquer. A partir destes procedimentos foi induzida a separação de fases da mistura em biodiesel e glicerol, juntamente com a evaporação do álcool etílico em excesso no meio reacional. A massa de biodiesel (fase superior) foi retirada com pipeta automática, pesada em balança analítica Shimadzu, modelo AY220 e armazenada em frasco âmbar em freezer a -4°C para posterior determinação de teor de ésteres.

4.2.5 Análise qualitativa por cromatografia em camada delgada

Os resultados dos ensaios foram monitorados por análise em cromatografia em camada delgada (CCD). Neste segmento do estudo a análise por CCD foi realizada apenas em caráter qualitativo, para visualização da homogeneidade e pureza das amostras. O procedimento foi baseado nos trabalhos de Bansal et al. (2008) e Fedosov et al. (2011). Foram utilizadas placas de sílica Macherey-Nagel (Alemanha, 2009) com 0,2mm de espessura, grau analítico, medindo 10x10cm, sem qualquer tratamento prévio. As amostras de biodiesel foram preparadas em tubos Eppendorf em diluições de 1:4 com amostra:acetona. Foi preparado também um padrão de triglicerídeos utilizando uma diluição de miscela rica em acetona (1:4) para comparação com a localização do biodiesel. Os pontos de carregamento das amostras em placa cromatográfica apresentaram espaçamento de 1 cm, alinhados a uma linha base de 1cm. Cada diluição de amostra foi inserida na placa utilizando-se um capilar de vidro, com posterior secagem ao ambiente. A placa foi posicionada em um béquer de 2000mL utilizado como cuba cromatográfica, contendo hexano e acetato de etila na proporção de 13:1 (v/v). Após eluição da fase móvel sobre aproximadamente 90% da superfície, a placa foi transferida para a superfície horizontal no interior da capela com exaustor até total evaporação do solvente. Após remoção total do solvente, a placa foi submersa em solução corante de 0,5% KMnO_4 em NaOH 1N por alguns segundos e em seguida retirada para secagem do excesso.

4.2.6 Cálculo dos rendimentos

Os rendimentos em ésteres etílicos foram calculados com base na correlação entre a massa da fase superior (biodiesel) com o teor de ésteres etílicos (%). O teor de ésteres etílicos foi obtido por cromatografia gasosa (CG) segundo a normativa EN14103 e pode ser entendido como o grau de pureza apresentado pela fase éster. As análises foram realizadas em laboratório terceirizado com emissão de laudos oficiais (Apêndices). A correlação entre o rendimento em massa e o teor de ésteres etílicos para cálculo do rendimento é mostrada nas seguintes equações:

$$\frac{MB}{MO} \times 100 = RB \quad (4.1)$$

$$\frac{RB \times T}{100} = RR \quad (4.2)$$

MB = Massa de biodiesel obtida após separação de fases (g)

MO = Massa de óleo utilizada na reação calculada a partir do teor de óleo na miscela rica (g)

RB = Rendimento bruto de biodiesel (%)

T = Teor de ésteres etílicos presentes na massa de biodiesel obtida (%)

RR = Rendimento real de biodiesel (%)

4.3 Resultados e Discussão

A soja laminada apresentou umidade média de $7,19\% \pm 0,25$ e teor médio de lipídeos de $18,5\% \pm 2,3$. A miscela rica utilizada na transesterificação apresentou em média 91% de teor de lipídeos e 6,9% (m/m) de álcool, o que demonstra que sua composição permanece constante e concorda com os resultados apresentados por Sangaletti-Gerhard et al. (2014).

As placas obtidas por análise qualitativa de CCD demonstraram que houve obtenção de ésteres etílicos (Figura 4.3). Os rendimentos em massa, teor de éster e os rendimentos de cada ensaio estão apresentados na Tabela 4.4.

Figura 4.3 – Análise das amostras de biodiesel dos 12 ensaios por cromatografia em camada delgada. **A** – Da esquerda para a direita: miscela de óleo de soja como padrão de triacilgliceróis (TAG) e ensaios 1 ao 4. **B** - Miscela de óleo de soja como padrão de triacilgliceróis (TAG) e ensaios 5 ao 8. **C** - Miscela de óleo de soja como padrão de triacilgliceróis (TAG) e ensaios 9 ao 12

O ensaio nº12 apresentou teor de ésteres e rendimento bruto irregular sendo, portanto, substituído pela média do rendimento em ésteres das demais repetições do ponto central sem que houvesse comprometimento do estudo.

Tabela 4.4 – Rendimento em ésteres etílicos da transesterificação heterogênea de misturas para cada ensaio. T= teor de ésteres etílicos; RB = rendimento bruto de biodiesel; RR = rendimento real de biodiesel

Ensaio	Razão molar (óleo:etanol)	Agitação (rpm)	Catalisador (%)	T (%)	RB (%)	RR (%)
1	1:6	120	6	57,2	82,0	46,9
2	1:12	120	6	85,4	74,6	63,7
3	1:6	240	6	56,0	91,0	50,9
4	1:12	240	6	98,2	89,2	87,6
5	1:6	120	12	99,1	66,3	65,7
6	1:12	120	12	98,7	72,8	71,9
7	1:6	240	12	89,0	66,8	59,5
8	1:12	240	12	98,8	75,3	74,3
9	1:9	180	9	97,6	70,0	68,3
10	1:9	180	9	98,2	74,2	72,8
11	1:9	180	9	98,7	71,8	70,8
12	1:9	180	9	-	-	70,7*

*: média dos rendimentos reais dos pontos centrais

A partir dos resultados obtidos pode-se estimar o efeito de cada variável explanatória (condições do sistema) sobre o rendimento em éster (RR). A Tabela 4.5 apresenta os efeitos das variáveis e suas interações com nível de significância de 5%.

Tabela 4.5 – Estimativa dos efeitos das variáveis explanatórias sobre o rendimento real em ésteres etílicos. RM = Razão Molar

	Efeito	Desvio Padrão	Nível descritivo (p)
Média	66,93079	0,530886	0,000001
RM	18,59028	1,300400	0,000742
Agitação	6,04795	1,300400	0,018747
Catalisador	5,58356	1,300400	0,023230
RM x Agitação	7,14534	1,300400	0,011861
RM x Catalisador	-8,09594	1,300400	0,008355
Agitação x Catalisador	-7,91842	1,300400	0,008895

Os efeitos de todas as variáveis independentes e suas interações foram estatisticamente significativos ($p < 0,05$). A razão molar foi a variável de maior efeito sobre o rendimento real (RR), seguida pela agitação e concentração de catalisador.

Em um sistema de catálise heterogênea as partículas sólidas de catalisador devem estar em contato com as moléculas de triglicerídeos e etanol para que ocorra a reação (GUAN et al., 2009). Isso revela a importância da transferência de massas entre as duas fases líquidas (óleo e álcool) e a fase sólida (catalisador) principalmente no início da reação em que a separação de fases é macroscópica (NOUREDDINI; ZHU, 1997). Uma agitação mais vigorosa aumenta o número de colisões entre as moléculas, homogeneizando o sistema e promovendo a transferência de massas necessária (HELWANI et al., 2009). Isso é claramente observado nos ensaios onde todas as variáveis são mantidas, com exceção da agitação. Nas duplas de ensaios 1 e 3 e 2 e 4 o número de rotações por minuto da agitação foi dobrado (120 para 240) e o rendimento passou de 46,9% para 50,9% e de 63,7% para 87,6%, respectivamente. No entanto, vale ressaltar que o volume de sólidos presentes no estudo é composto também pela sílica adicionada como agente antiulectante, que não possui atividade catalítica, mas dificulta a transferência de massas agravada pelas baixas rotações do estudo.

A razão molar quando aumentada disponibiliza maiores quantidades de etanol para suprir toda a área de superfície sólida onde está presente o catalisador, resultando em maiores conversões, como nos ensaios 7 e 8, em que o rendimento passou de 59,5% para 74,3%. Por essa característica, as interações Catalisador x RM e Catalisador x Agitação tiveram efeito negativo sobre o rendimento, mas a interação RM x Agitação possui efeito positivo. O aumento de RM diminui a viscosidade cinemática da mistura, facilitando a miscibilidade entre seus componentes (AL-ZAINI; ADESINA; OLSEN, 2010). Quando mais moléculas de etanol são disponibilizadas em um sistema de maior agitação sem que haja maior interferência causada pela massa de sólidos o rendimento é alto, como demonstrado pelo ensaio 4. No ensaio 8, por sua vez, a quantidade de catalisador também foi aumentada, prejudicando o rendimento em ésteres que passou de 87,6% para 74,3%. Aqui, o volume ocupado pelo catalisador e pela sílica foi dobrado (de 6% para 12%), causando interferência na transferência de moléculas de óleo e álcool até a superfície do catalisador.

O valor do coeficiente de determinação (R^2) indicou que 91,55% da variação no rendimento de ésteres (RR) pode ser explicado pelo modelo. O modelo linear já ajustado pode ser representado pela seguinte equação.

$$\text{RR (\%)} = 66,93079 + 9,29514(\text{RM}) + 3,02398(\text{Agitação}) + 2,79178(\text{Catalisador}) + 3,57267(\text{RM} \times \text{Agitação}) - 4,04797(\text{Catalisador} \times \text{RM}) - 3,95921(\text{Catalisador} \times \text{Agitação})$$

A análise de variância (Tabela 4.6) demonstrou que o modelo obtido é válido, pois a regressão foi estatisticamente significativa ($F_{\text{calculado}} > F_{\text{tabelado}}$).

Tabela 4.6 – Análise de variância (ANOVA) para o rendimento (RR) em ésteres etílicos

Fonte de variação	Soma Quadrática	Graus de liberdade	Média quadrática	F calculado
Regressão	1185,308	6	197,551	9,027
Resíduo	109,421	5	21,884	
Falta de ajuste	99,275	2	49,637	14,677
Erro puro	10,146	3	3,382	
Total	1294,729	11		
$F_{(6;5 \text{ p}=0,05)} = 4,950$ $F_{(2;3 \text{ p}=0,05)} = 9,552$ $R^2 = 0,91549$				

A falta de ajuste foi estatisticamente significativa ($F_{\text{calculado}} > F_{\text{tabelado}}$), o que não representa necessariamente um contraponto ao modelo. O gráfico entre os valores preditos pelo modelo e os valores experimentais de RR (Figura 4.4) revela que os rendimentos dos 12 ensaios aproximam-se do esperado pelo modelo matemático, seguindo um padrão linear. Além disso, o baixo valor de erro puro (média quadrática igual a 3,382) mostra que houve repetibilidade nos resultados pela análise dos pontos centrais. O resíduo da análise é composto pela soma da falta de ajuste e o erro puro. Como o erro puro obteve um valor baixo, pequenas alterações resultaram em um valor estatisticamente significativo para a falta de ajuste. Isso ocorre quando algum ensaio obtém um valor que se afasta um pouco mais do centro da reta.

Figura 4.4 – Valores preditos *versus* valores observados para o rendimento em ésteres etílicos (RR). Gráfico gerado pelo software Statistica® 12

A validação experimental do modelo foi realizada nas condições indicadas pelos resultados da análise.

Figura 4.5 – Gráfico de contorno de efeitos entre Catalisador (%) e Agitação (rpm) sobre o rendimento em ésteres etílicos (RR%). Razão molar igual a 1:12 (valor codificado +1)

Figura 4.6 – Gráfico de contorno de efeitos entre Catalisador (%) e Razão Molar sobre o rendimento em ésteres (RR%). Agitação igual a 240 rpm (valor codificado +1)

Figura 4.7 – Gráfico de contorno de efeitos entre Razão Molar e Agitação (rpm) sobre o rendimento em ésteres (RR%). Catalisador igual a 9% (valor codificado 0)

A validação experimental do modelo foi realizada a partir da avaliação dos gráficos de contorno e do modelo matemático obtido. Juntamente com a validação experimental foi realizado o estudo do efeito do tempo de reação no rendimento final, utilizando as condições ótimas determinadas pela superfície de resposta. Após a aquisição de novos aparelhos de agitação magnética com controle da temperatura e agitação digitais (marca IKAMAG, modelo RCT Basic), ensaios de

transesterificação foram realizados em triplicata sob as condições de RM 1:12, catalisador 5% e agitação 400 rpm (Figura 4.8).

Figura 4.8 – Representação gráfica do rendimento em ésteres etílicos obtidos sob as condições de razão molar 1:12, catalisador 5% e agitação 400 rpm sobre o tempo de reação

O modelo foi validado experimentalmente com rendimento de $96,4 \pm 0,71\%$ de ésteres etílicos obtidos em 100 minutos de reação. Vale ressaltar que os valores ótimos de quantidade de catalisador e velocidade de agitação estão fora das faixas de estudo do delineamento inicial. No entanto, essas condições ideais para obtenção do rendimento máximo foram determinadas com êxito pelo modelo matemático e observação dos gráficos de contorno.

Al-Zaini, Adesina e Olsen (2010) obtiveram rendimento de 95,2% de ésteres etílicos ao utilizarem o fosfato de potássio na transesterificação do óleo de fritura, sendo as condições ótimas de reação RM 1:12, 8% de catalisador, sob agitação mecânica de 600 rpm, à temperatura de 70°C em 60 minutos de reação.

A temperatura não foi um dos parâmetros escolhidos como variável explanatória do estudo, uma vez que o sistema trabalhado se trata de uma transesterificação sob catálise heterogênea. Os dois componentes líquidos, óleo de

soja da miscela e etanol, são parcialmente solúveis entre si e de densidades distintas. O terceiro componente, fosfato de potássio tribásico (K_3PO_4), é sólido e insolúvel em ambos os solventes. Ao proceder à reação em 70°C, uma temperatura relativamente próxima a faixa de ebulição do etanol (78°C), a solubilidade entre os dois solventes aumenta consideravelmente, tornando possível a minimização da interface de contato entre todos os componentes da reação (CRC, 1985). Estudos demonstram que o etanol absoluto, em concentrações em torno de 99,5%, torna-se completamente solúvel em óleos vegetais sob temperaturas acima de 67,3°C, estabelecendo que a miscibilidade máxima entre óleo de soja e etanol ocorre para um grau mínimo de hidratação do etanol em temperaturas próximas a seu ponto de ebulição (BECKEL; BELTER; SMITH, 1948; OKATOMO, 1937). Na cinética das reações envolvendo catalisadores heterogêneos a temperatura aumenta a miscibilidade entre o óleo vegetal e o etanol na superfície do catalisador, facilitando a transferência de massas dessas duas espécies. A presença das mesmas em um único sítio de reação impulsiona a conversão em biodiesel (RAHAYU; MINDARYANI, 2009).

As amostras de biodiesel em triplicata obtidas após os ensaios de validação experimental (condições de razão molar 1:12, catalisador 5% e agitação 400 rpm) foram submetidas a uma lavagem com água destilada seguida de centrifugação a fins de observação (Figura 4.9). O aspecto de saponificação da água de lavagem evidenciou a solubilização do catalisador alcalino (fosfato de potássio) durante a transesterificação. Assume-se que a formação de sabão foi devida a reação dos compostos saponificáveis presentes no meio, como fosfolipídeos e ácidos graxos livres existentes na miscela (0,6% e 0,4%, respectivamente) e glicerídeos (mono, di e triglicerídeos), com o catalisador e a água (SANGALETTI, 2012).

Figura 4.9 – Lavagem de amostra de biodiesel obtida nos ensaios de validação experimental. Evidência de formação de sabão na fase aquosa (inferior)

Esses indícios revelam que a sílica gel adicionada na mesma proporção que o catalisador não foi suficiente para preservar a integridade do catalisador. A solubilização do fosfato de potássio é um fator que contribui ativamente para a perda de atividade catalítica (GUAN; KUSAKABE; YAMASAKI, 2009; DE FILIPPIS; BORGIANNI; PAOLUCCI, 2005), devido à descaracterização de sua estrutura sólida, impossibilitando assim a ocorrência da reação química no sítio catalítico exposto sobre a superfície do catalisador (RAHAYU; MINDARYANI, 2009). Os resultados evidenciam que, apesar da susceptibilidade à umidade, o sal de fosfato apresenta alta capacidade catalítica inerente à sua força básica, como por exemplo no ensaio 4, em que foram alcançados 87,6% de rendimento.

A otimização da transesterificação de misturas etanólicas com o catalisador heterogêneo fosfato de potássio possibilitou a produção de ésteres etílicos com altos rendimentos. A viabilidade técnica desse processo de produção foi demonstrada, abrindo caminhos para fases de aprimoramento que aumentem a eficiência da reação.

4.4 Conclusões

O fosfato de potássio é um catalisador prático, pois sua utilização não requer etapas de preparação ou modificações químicas sob condições especiais de temperatura, atmosfera ou pressão. As melhores condições do processo foram

determinadas como sendo RM 1:12, catalisador 5% e agitação 400rpm, gerando um rendimento de 96,4% em ésteres em 100 minutos de reação. O K_3PO_4 apresentou indícios de solubilização no meio reacional, o que pode dificultar a purificação do biodiesel e recuperação do catalisador.

Referências

- AL-ZAINI, E. **Biodiesel synthesis from spent frying vegetable oils over heterogeneous inorganic catalysts**. 2012. 229 p. Thesis (Doctorate in Philosophy) - School of Chemical Engineering, The University of New South Wales, Sydney, 2012.
- AL-ZAINI, E.; ADESINA, A.A.; OLSEN, J.F. Waste cooking oil conversion to biodiesel in presence of solid K_3PO_4 as catalyst. **SAE Technical Paper**, Warrendale, n. 2010-01-1962, 2010.
- ARZAMENDI, G.; ARGUÑARENA, E.; CAMPO, I.; ZABALA, S.; GANDÍA, L.M. Alkaline and alkaline-earth metals compounds as catalysts for the methanolysis of sunflower oil. **Catalysis Today**, Amsterdam, v. 133/135, p.305–313, 2008.
- ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS. **Official methods of analysis**. 13th ed. Arlington, 2000. 2v.
- BANSAL, K.; MCCRADY, J.; HANSEN, A.; BHALERAO, K. Thin layer chromatography and image analysis to detect glycerol in biodiesel. **Fuel**, Guildford, v. 87, p. 3369–3372, 2008.
- BOURNAY, L.; CASANAVE, D.; DELFORT, B.; HILLION, G.; CHODORGE, J.A. New heterogeneous process for biodiesel production: A way to improve the quality and the value of the crude glycerin produced by biodiesel plants. **Catalysis Today**, Amsterdam, v. 106, p. 190–192, 2005.
- COLUCCI, J.A.; BORRERO, E.E.; ALAPE, F. Biodiesel from an alkaline transesterification reaction of soybean oil using ultrasonic mixing. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Champaign, v. 82, n. J10877, p. 525–530, 2005.
- DI SERIO, M.; TESSER, R.; PENGMEI, L.; SANTACESARIA, E. Heterogeneous catalysts for biodiesel production. **Energy & Fuels**, Washington, v. 22, p. 207–217, 2008.
- DE FILIPPIS, P.; BORGIANNI, C.; PAOLUCCI, M. Rapeseed oil transesterification catalyzed by sodium phosphates. **Energy & Fuels**, Washington, v. 19, p. 2225-2228, 2005.

FEDOSOV, S.N; BRASK, J.; XU, X. Analysis of biodiesel conversion using thin layer chromatography and nonlinear calibration curves. **Journal of Chromatography A**, Amsterdam, v. 1218, n. 19, p. 2785-2792, 2011.

GUAN, G.; KUSAKABE, K.; YAMASAKI, S. Tri-potassium phosphate as a solid catalyst for biodiesel production from waste cooking oil. **Fuel Processing Technology**, Amsterdam, v. 90, p. 520–524, 2009.

HARA, A.; RADIN, N.S. Lipid extraction of tissues with a low-toxicity solvent. **Analytical Biochemistry**, New York, v. 90, n. 1, p. 420-426, 1978.

INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY. **Standard methods for the analysis of oils, fats and derivatives**. 6th ed. Oxford: Pergamon Press, 1979. 170p.

JACOBSON, K.; GOPINATH, R.; MEHER, L.C.; DALAI, A.K. Solid acid catalyzed biodiesel production from waste cooking oil. **Applied Catalysis B**, Amsterdam, v. 85, p. 86–91, 2008.

LEUNG, D.Y.C.; WU, X.; LEUNG, M.K.H. A review on biodiesel production using catalyzed transesterification. **Applied Energy**, Oxford, v. 87, p. 1083–1095, 2010.

LOU, W.Y.; ZONG, M.H.; DUAN, Z.Q. Efficient production of biodiesel from high free fatty acid- containing waste oils using various carbohydrate-derived solid acid catalysts. **Bioresource Technology**, Essex, v. 99, p. 8752–8758, 2008.

MA, F.; HANNA, M.A. Biodiesel production: a review. **Bioresource Technology**, Essex, v. 70, n. 1, p. 1–15, 1999.

MARCHETTI, J.M.; MIGUEL, V.U.; ERRAZU, A.F. Possible methods for biodiesel production. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, London, v. 11, p. 1300–1311, 2007.

MEHER, L.C.; VIDYA SAGAR, D.; NAIK, S.N. Technical aspects of biodiesel production by transesterification: a review. **Renewable & Sustainable Energy Reviews**, London, v. 10, p. 248–268, 2006.

MOOTABADI, H. SALAMATINIA, B. BHATIA, S. ABDULLAH, A.Z. Ultrasonic-assisted biodiesel production process from palm oil using alkaline earth metal oxides as the heterogeneous catalysts. **Fuel**, Guildford, v. 89, p. 818–1825, 2010.

NAWAR, WW. Chemical changes in lipids produced by thermal processing. **Journal of Chemical Education**, Washington, v. 62, p. 299–302, 1984.

OKATOMO, S. Studies on the alcoholic extraction of the soybean oil. **Contemporary Manchuria**, Manchuria, v. 1, n. 3, p. 83-101, 1937.

QUIAN, J; WANG, F; LIU, S.; YUN, Z. In situ alkaline transesterification of cottonseed oil for production of biodiesel and nontoxic cottonseed meal. **Bioresource Technology**, Essex, v. 99, p. 9009–9012, 2008.

RAHAYU, S.S.; MINDARYANI, A. Methanolysis of coconut oil: the kinetic of heterogeneous reaction. In: WORLD CONGRESS ON ENGINEERING AND COMPUTER SCIENCE, 2009, San Francisco. **Proceedings...** San Francisco: WCRU, 2009. v. 1, p. 1-5.

SANGALETTI, N. **Transesterificação química e enzimática de miscela etanólica de óleo de soja**. 2012. 141 p. Tese (Doutorado em Química na Agricultura e no Ambiente) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2012.

STAT SOFT. **Statistica**: data analysis software system; version 12. 2013. Disponível em: <<http://www.statsoft.com>>. Acesso em: 10 dez. 2013.

ZHANG, X.; LI, J.; CHEN, Y.; WANG, J.; FENG, L.; WANG, X. Heteropolyacid nanoreactor with double acid sites as a highly efficient and reusable catalyst for the transesterification of waste cooking oil. **Energy Fuels**, Washington, v. 23, p. 4640–4646, 2009.

ZHOU, W.; KONAR, S.K.; BOOCOOCK, D.G.B. Ethyl esters from the single-phase base-catalyzed ethanolysis of vegetable oils. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Champaign, v. 80, n. J10264, p. 367–371, 2003.

5 ENSAIOS DE REUTILIZAÇÃO DO FOSFATO DE POTÁSSIO TRIBÁSICO NA TRANSESTERIFICAÇÃO HETEROGÊNEA DE MISCELAS ETANÓLICAS DE ÓLEO DE SOJA

Resumo

Óleos vegetais são o componente de maior valor agregado entre os envolvidos na cadeia produtiva de biodiesel. As misturas etanólicas de óleo de soja têm o potencial para atuar como matéria-prima diretamente esterificável na reação de transesterificação sem que haja necessidade de refino ou retirada do solvente de extração. Seu uso juntamente com um catalisador heterogêneo de alta atividade poderia reduzir o alto custo de produção industrial de ésteres etílicos. O objetivo deste capítulo foi avaliar o desempenho da reutilização do fosfato de potássio tribásico (K_3PO_4) como catalisador da transesterificação de misturas etanólicas. Todas as reações foram realizadas sob as condições de RM 1:9, agitação 900 rpm, 9% de catalisador, 70°C em 2 horas. Ao final, o catalisador foi submetido a um de três tratamentos antes de ser reutilizado em reação subsequente, sendo eles: filtração sem lavagem (SL), lavagem moderada com etanol (LM) e lavagem intensiva com hexano (LI). Todos os rendimentos foram baixos, sendo SL o tratamento que melhor conservou a atividade catalítica do fosfato com rendimentos de 9,64% para uma reutilização e 2,11% para duas reutilizações, os quais correspondem a apenas 13,8% e 3,0%, respectivamente, do rendimento obtido com catalisador novo, nessas condições. Uma análise do catalisador mostrou que o LM foi o tratamento que resultou em menor variabilidade de massa após as reutilizações, embora tenha apresentado um rendimento de 6,6%, correspondente a 9,4% do rendimento com catalisador novo. O catalisador submetido ao tratamento LM foi selecionado para a tentativa de regeneração através de lavagem com solução de KOH 5% e secagem em estufa. A transesterificação com o catalisador regenerado a partir de LM com uma e duas reutilizações resultou em rendimentos semelhantes entre si, com valor de 58,72%, equivalente a 84% do obtido com catalisador novo. A regeneração do K_3PO_4 foi realizada a partir de um procedimento simples e eficiente, entretanto são necessários estudos para reduzir as perdas por solubilização durante a reação.

Palavras-chave: Reutilização do catalisador; Solubilização; Regeneração

Abstract

Vegetable oils are the largest component of household among those involved in the production chain of biodiesel. The ethanolic soybean oil miscellae have the potential to act as a directly esterifiable raw material in the transesterification reaction without the necessity of refining and removal of the extraction solvent. Its use along with a heterogeneous catalyst of high activity could reduce the high costs of industrial production of ethyl esters. The purpose of this chapter was to evaluate the performance of reused tri-potassium phosphate (K_3PO_4) as a catalyst for transesterification of ethanolic miscellae. All reactions were performed under the conditions MR 1:9, stirring of 900 rpm, 9% catalyst, 70° C for 2 hours. Finally, the catalyst was subjected to one of three treatments before being reused in a

subsequent reaction, which are: filtration without washing (SL), moderate washing with ethanol (LM) and intensive washing with hexane (LI). All yields were very low and SL treatment best preserved the catalytic activity of phosphate with yields of 9.64% for one reuse and 2.11% for two reuses, which accounted for only 13.8% and 3.0%, respectively, of the yield obtained with the new catalyst under the same conditions. An analysis of the catalyst showed that the LM was the treatment that resulted in less variability in mass after reuse, although obtaining 6.6% yield corresponding to 9.4% of revenue with the new catalyst. The catalyst subjected to the LM treatment was selected to the attempt of regeneration by washing with 5% KOH solution followed by oven drying. The transesterification with the regenerated catalyst from LM with one and two reuses showed similar results, with a value of 58.72%, equivalent to 84% of that obtained with fresh catalyst. The regeneration of K_3PO_4 was performed from a simple and efficient procedure, but more studies are needed to reduce losses by dissolution during the reaction.

Keywords: Catalyst reuse; Dissolution; Regeneration

5.1 Introdução

A cadeia produtiva de biodiesel possui um alto custo agregado, atribuído, majoritariamente à matéria prima oleaginosa e obtenção de óleos vegetais refinados (BOZBAS, 2008). Após a extração, os óleos vegetais necessitam ser dessolventizados para que, livres de hexano, passem por, ao menos, uma etapa de refino antes que sejam inseridos na produção de biodiesel. O uso de materiais lipídicos de menor custo associado ao emprego de catalisadores heterogêneos e as consequentes melhorias na purificação de biodiesel podem reverter o atual quadro econômico (ARZAMENDI et al., 2008; DI SERIO et al., 2007).

Matérias-primas lipídicas alternativas, como sebo bovino e óleos de fritura possuem um baixo custo de aquisição por se tratarem de resíduos comerciais. Entretanto, são coprodutos de elevado teor de AGL (> 6%) sendo sua utilização inapropriada com catalisadores homogêneos básicos (LOTTERO et al., 2005). Ainda, ambos são dependentes de um sistema de distribuição que os disponibilizem para a produção de biodiesel.

Miscelas etanólicas de óleo de soja foram utilizadas na produção de biodiesel por catálise homogênea alcalina e também com catalisadores enzimáticos (SANGALETTI et al., 2013; SANGALETTI-GERHARD, 2014). Esse produto lipídico

pode ser diretamente esterificável em biodiesel após a extração sem a necessidade de dessolventização ou refino do óleo vegetal (SANGALETTI, 2012).

Os catalisadores heterogêneos são uma alternativa promissora para a produção de biodiesel. Diferentemente dos homogêneos, catalisadores heterogêneos podem ser recuperados e regenerados para uso em reações subsequentes (ZABETI; WAN DAUD; AROUA, 2009).

O fosfato de potássio (K_3PO_4) é um sal alcalino, com propriedades catalíticas para a reação de transesterificação, que possui alta solubilidade em água e higroscopicidade (AL-ZAINI; ADESINA; OLSEN, 2010). Durante a reação o K_3PO_4 entra em contato com moléculas de água presentes no meio, resultando na formação de espécies KH_2PO_4 e K_2HPO_4 de baixa atividade catalítica (DE FILIPPIS; BORGIANNI; PAOLUCCI, 2005). Por esse motivo, existe perda na massa de K_3PO_4 recuperado após a reação (GUAN et al., 2009).

Este capítulo avaliou a atividade catalítica do fosfato de potássio em sucessivas reações de transesterificação. Em adição, foi avaliado o desempenho de três diferentes tratamentos de recuperação/lavagem aplicados sobre o catalisador usado quanto a sua eficiência para uma nova transesterificação. Posteriormente, ao catalisador que melhor respondeu a um dos tratamentos foi aplicada uma metodologia de regeneração do fosfato de potássio para tentativa de restituição de sua atividade.

5.2. Material e Métodos

5.2.1 Materiais

Os reagentes acetato de etila (99%; Synth, Brasil), ácido sulfúrico (98%; Lafan Química, Brasil), dicromato de potássio $K_2Cr_2O_7$ (99%; Nuclear, Brasil), Etanol (99,5%/; Chemco, Brasil), fosfato de potássio tribásico ($\geq 98\%$, Sigma-Aldrich, Estados Unidos), glicerina (99,5%, F. Maia, Brasil), hexano (99%; Synth, Brasil), hidróxido de potássio KOH (99,5%, F. Maia, Brasil) foram todos de grau analítico. Sílica gel G 60 0,063-0,2mm (Macherey-Nagel, Alemanha) foi utilizada como agente antiulectante.

As placas Polygram Sil G/UV com 0,2mm de espessura (Macherey-Nagel, Alemanha) foram utilizadas para os ensaios de cromatografia em camada delgada analítica. Placas de Sílica Gel G1000 com 1000µm de espessura, dimensões de 20cm x 20cm, sem adição de agente fluorescente, suportadas em vidro (Analtech, Estados Unidos) foram utilizadas para os ensaios de cromatografia em camada delgada preparativa.

5.2.2 Transesterificação

Os ensaios de reutilização do fosfato foram realizados em um momento anterior à determinação das condições ótimas de reação estabelecidas no capítulo 4, portanto utilizam parâmetros de reação que não resultam em máximo rendimento (Tabela 5.1).

Tabela 5.1 – Parâmetros da reação de transesterificação utilizados no estudo do reaproveitamento de catalisador

Quantidade de catalisador preparado		Agitação	Etanol	
(g)	(%)	(RPM)	Razão Molar	(mL)
8,10	9	900	1:9	22,2

Foram utilizados 50g de miscela etanólica de óleo de soja obtida a partir de soja laminada fresca sob o mesmo procedimento descrito no capítulo 4. Todos os reagentes foram inseridos em balão de fundo chato de capacidade de 125 mL, sendo o catalisador o último reagente a ser pesado e adicionado para evitar contato com a umidade do ar. A reação foi conduzida acoplado-se o balão a um condensador de bolas, conectado à saída de água para resfriamento interno. Todo o sistema foi montado sobre um recipiente com água aquecida por um agitador magnético com placa aquecedora a 70°C ($\pm 2^\circ\text{C}$). Para cada reação foi utilizada uma barra magnética lisa e cilíndrica de 15 mm. O início do tempo de reação se deu no momento em que a agitação magnética foi ligada. O aparelho de agitação magnética e aquecimento utilizado, marca IKAMAG[®] modelo RCT basic, possui funções de temperatura e agitação controladas digitalmente. Cada ensaio foi conduzido durante um tempo de reação de 2 horas.

Passado o tempo de reação, o balão foi retirado da placa de aquecimento e seu conteúdo filtrado em sistema constituído por papel de filtro faixa azul, bomba a vácuo, kitasato e funil de Büchner. A partir desta etapa foi realizado tratamento sobre o catalisador filtrado.

A mistura de ésteres alquílicos e glicerol filtrada foi transferida para um béquer posicionado em placa aquecedora à temperatura de 55°C ($\pm 2^\circ\text{C}$) por 40 minutos. Durante este período foi adicionado 5g de glicerina pura, grau analítico, seguida de homogeneizações frequentes (aproximadamente de 5 em 5 minutos) do conteúdo do béquer. A partir destes procedimentos foi induzida a separação de fases da mistura em biodiesel e glicerol juntamente com a evaporação do álcool etílico em excesso no meio reacional. A massa de biodiesel (fase superior) foi retirada com pipeta automática, pesada em balança analítica Shimadzu, modelo AY220 e armazenada em frasco âmbar em freezer a -4°C para posterior determinação de teor de ésteres pela metodologia espectrofotométrica apresentada no capítulo 3.

5.2.3 Cálculo dos rendimentos

Os rendimentos em ésteres etílicos foram calculados com base na correlação entre a massa da fase superior (biodiesel) com o teor de ésteres etílicos (%). A correlação entre o rendimento em massa e o teor de ésteres etílicos para cálculo do rendimento é mostrada nas seguintes equações:

$$\frac{MB}{MO} \times 100 = RB \quad (5.1)$$

$$\frac{RB \times T}{100} = RR \quad (5.2)$$

MB = Massa de biodiesel obtida após separação de fases (g)

MO = Massa de óleo utilizada na reação calculada a partir do teor de óleo na miscela rica (g)

RB = Rendimento bruto de biodiesel (%)

T = Teor de ésteres etílicos presentes na massa de biodiesel obtida (%)

RR = Rendimento real de biodiesel (%)

5.2.4 Tratamentos dos catalisadores no pós-reacional

Inicialmente a reação foi realizada utilizando fosfato de potássio novo. Ao final da reação foi aplicado um dos tratamentos-teste e em seguida a mistura fosfato/sílica foi seca em estufa e posteriormente armazenada ao abrigo do ar e umidade. Os seguintes tratamentos foram estabelecidos e aplicados na mistura catalítica fosfato de potássio/sílica após as reações de transesterificação.

- *Sem lavagem (SL)* – Após a reação, o catalisador foi separado da mistura reacional por filtração a vácuo e, sem nenhum tipo de lavagem, foi seco em estufa a 80°C (±2°C) e armazenado ao abrigo da umidade.

- *Lavagem moderada (LM)* – ainda no aparato de filtração foram adicionados 150 mL de etanol absoluto sobre o catalisador mantendo-se a bomba a vácuo desligada. Em seguida o vácuo foi novamente ligado forçando a passagem do etanol pelo filtro e pelo catalisador caracterizando uma rápida lavagem. O catalisador retido foi seco em estufa a 80°C (±2°C) e armazenado ao abrigo da umidade. Esse procedimento foi repetido apenas uma vez.

- *Lavagem intensiva (LI)* – o catalisador foi filtrado e em seguida lavado com hexano em sistema refluxo por 15 minutos sob agitação e temperatura de ebulição (68°C). Após a lavagem o catalisador retido no filtro foi seco em estufa a 80°C (±2°C) e

armazenado ao abrigo da umidade. A Figura 5.1 mostra o fluxograma de reações com reutilização do catalisador. As reações com cada tipo de catalisador tratado foram realizadas em triplicata.

Figura 5.1 – Fluxograma de procedimentos no estudo da transesterificação com fosfato de potássio reutilizado

5.2.5 Análise preliminar por cromatografia em camada delgada

A produção de ésteres foi acompanhada primariamente em caráter qualitativo através de análises em cromatografia em camada delgada para visualização dos produtos de reação. Foram utilizadas placas de sílica Macherey-Nagel (Alemanha, 2009) com 0,2mm de espessura, grau analítico, medindo 10x10cm, sem qualquer

tratamento prévio. As amostras de biodiesel foram preparadas em tubos Eppendorf em diluições de 1:4 com amostra:acetona. Foi preparado, também, um padrão de triglicerídeos utilizando uma diluição de miscela rica em acetona (1:4) para comparação com a localização do biodiesel na placa. Os pontos de carregamento das amostras em placa cromatográfica possuíam espaçamento de 1 cm, alinhados a uma linha base de 1cm e foram inseridos utilizando-se um capilar de vidro, com posterior secagem ao ambiente. A placa foi posicionada em cuba cromatográfica, contendo hexano e acetato de etila na proporção de 13:1 (v/v). Após eluição da fase móvel sobre aproximadamente 90% da superfície da placa a mesma foi transferida para a superfície horizontal no interior da capela com exaustor até a total evaporação do solvente. Uma cuba selada contendo iodo metálico foi utilizada para a pigmentação das bandas na placa. Após alguns minutos de exposição aos vapores de iodo foi possível visualizar as bandas amareladas correspondentes às amostras.

5.2.6 Análise quantitativa de resultados

A determinação do teor de ésteres nas amostras foi realizada segundo metodologia elucidada no capítulo 3. A partir de testes preliminares e visualização de placas de CCD qualitativa foi determinado que a quantidade ideal de amostra inserida nas placas preparativas seria de 80-100µL e a de padrões 10 µL.

5.2.7 Regeneração do catalisador

Foi pesada uma quantidade de 5g do catalisador selecionado a qual foi submetida à agitação vigorosa a 900 rpm por 4 horas com adição de 50 mL de solução aquosa de KOH 5%. Ao final deste período o conteúdo foi secado em estufa a 80°C ($\pm 2^\circ\text{C}$) por 20 horas, triturado em gral de porcelana e em seguida, armazenado em frasco hermeticamente selado.

5.3 Resultados e Discussão

As placas analíticas de CCD (Figura 5.2) permitiram visualizar o desempenho das reações de transesterificação com fosfato e sílica após uma e duas reutilizações para cada tratamento pós-reacional.

Figura 5.2 – Placa de cromatografia em camada dos ensaios com catalisador com lavagem moderada (LM), sem lavagem (SL) e lavagem intermediária (LI) reutilizado uma vez. Pigmentação realizada com vapores de iodo. Padrão de triacilgliceróis (TAG) preparado a partir de diluição de miscela etanólica de óleo de soja. EE= ésteres etílicos; TAG = triacilgliceróis; AGL = ácidos graxos livres; DAG = diacilgliceróis

Avaliando visualmente a intensidade de cor na faixa dos ésteres, nota-se a reduzida eficiência do catalisador que sofreu lavagem intensiva com hexano (LI) em comparação aos demais tratamentos. No entanto, independentemente do tratamento utilizado, observa-se grande quantidade de triglicerídeos em relação às bandas de ésteres etílicos. Esses indícios são confirmados pela quantificação dos rendimentos obtidos, apresentados na Tabela 5.2.

Tabela 5.2 – Rendimentos em massa (RB%), Teor de ésteres (T%) e Rendimentos Reais em ésteres etílicos (RR%) para o catalisador novo e catalisadores reutilizados uma vez e duas vezes após tratamentos Sem Lavagem (SL), Lavagem Moderada (LM) e Lavagem Intensiva (LI)

Ensaio	Massa Biodiesel (g)	RB (%)	T (%)	RR (%)	Média ± DP
K ₃ PO ₄ novo	A	35,509	78,91	89,7	70,78
	B	36,420	80,93	87,1	70,49
	C	33,524	74,50	91,9	68,46
SL 1x	A	42,17	93,72	10,07	9,44
	B	45,94	102,08	9,67	9,88
	C	42,26	93,91	10,24	9,61
SL 2x	A	45,13	100,29	2,09	2,09
	B	45,12	100,27	2,16	2,17
	C	44,81	99,58	2,07	2,06
LM 1x	A	38,40	85,33	7,45	6,36
	B	41,62	92,48	7,40	6,85
	C	41,45	92,12	7,18	6,61
LM 2x	A	43,36	96,36	1,97	1,90
	B	45,12	100,27	2,65	2,66
	C	43,98	97,73	2,07	2,03
LI 1x	A	38,03	84,50	2,02	1,70
	B	41,54	92,32	1,94	1,79
	C	42,32	94,04	1,66	1,56
LI 2x	A	38,25	85,00	1,36	1,16
	B	39,22	87,15	1,54	1,35
	C	37,47	83,26	1,33	1,11

O tratamento SL foi o que melhor preservou a atividade catalítica do K₃PO₄ após as reutilizações, resultando em rendimentos de 9,64% e 2,11% para uma reutilização e duas reutilizações, respectivamente. Isso correspondendo a apenas 13,8% e 3,0%, respectivamente, do rendimento de ésteres obtido com catalisador novo nessas mesmas condições. Esse resultado era esperado, visto que o tratamento SL foi constituído apenas de filtração e secagem em estufa, representando baixa agressividade ao catalisador.

A Figura 5.3 apresenta a variação da massa dos catalisadores recuperados e tratados após a reação, representada em porcentagem em relação à quantidade inicial.

Figura 5.3 – Variação, em porcentagem, da massa inicial de catalisador para cada tratamento após múltiplas utilizações

O fosfato de potássio teve sua atividade catalítica extensamente reduzida devido à solubilização sofrida durante a reação. Esse comportamento é semelhante àqueles obtidos com catalisadores homogêneos básicos, nos quais o rendimento de reação é reduzido devido à perda de catalisador decorrente de saponificação e emulsificação (ALBA-RUBIO et al., 2010). Os sabões estão associados a fenômenos de emulsificação e aumento de viscosidade. Sua presença dificulta a separação do glicerol e biodiesel ao final da reação (NABI et al., 2006; PREDOJEVIC, 2008).

A lavagem com etanol gerou menor variabilidade na massa total de catalisador. Isto pode ser explicado pela ação do etanol em remover os compostos oriundos da reação acumulados na superfície do catalisador, como: glicerol, biodiesel e glicerídeos. No tratamento Sem Lavagem (SL), esses compostos permanecem aderidos aos sólidos de fosfato de potássio e sílica filtrados, aumentando assim a massa de catalisador quantificada após a primeira utilização (catalisador "novo"). Após a primeira e segunda reutilizações, o catalisador recuperado diminui em massa. Isso pode ser atribuído à solubilização gradativa do

fosfato de potássio aumentada pela presença de água e glicerol (substância umectante) em sua superfície. No tratamento de Lavagem Intensiva (LI) o hexano foi capaz de remover compostos de caráter apolar, como os glicerídeos e o biodiesel. No entanto, o glicerol e fosfolipídeos podem ter permanecido aderidos ao catalisador, aumentando a massa recuperada em um primeiro momento. A presença desses compostos teria causado absorção da água do ambiente, facilitando a solubilização do fosfato nas utilizações posteriores. Já a Lavagem Moderada, realizada com etanol, foi capaz de eliminar substâncias de caráter apolar e polar da superfície do catalisador imediatamente após seu uso, preservando a integridade do fosfato de potássio com mais eficiência em relação aos outros tratamentos empregados. Dessa forma, esse tratamento foi selecionado para utilização padrão e como preparação do catalisador para os ensaios de regeneração.

De Filippis, Borgianni e Paolucci (2008) sugeriram que o desgaste e solubilização do sal de fosfato resulta em diminuição de sua atividade devido à formação das espécies hidrogenadas K_2HPO_4 e KH_2PO_4 . Os autores propuseram também que a regeneração do sal original fosse realizada na presença da respectiva base forte de potássio, KOH. Os ensaios de transesterificação com o catalisador regenerado em solução aquosa de KOH 5% foram realizados em triplicata (Figura 5.4).

Figura 5.4 – Ensaio de transesterificação utilizando o fosfato de potássio sob as condições de RM 1:9, catalisador 9%, agitação 900 rpm, tempo de reação de 2 horas. Os valores dos rendimentos reais em ésteres etílicos (RR%) são apresentados em porcentagem

Nas condições reacionais estudadas o rendimento em ésteres etílicos foi reduzido para 6,6% nos ensaios de primeira reutilização o que correspondeu a 9,44% do obtido com catalisador novo nas mesmas condições. Nos ensaios de segunda reutilização do catalisador tratado pela lavagem moderada o rendimento foi reduzido para 3,14% em relação à transesterificação com catalisador novo. Os resultados mostram que não houve diferença estatística entre rendimento dos ensaios de regeneração do catalisador com uma e duas reutilizações. A espécie regenerada foi capaz de converter 84% dos triglicerídeos em relação ao catalisador novo de padrão comercial, sendo considerado um desempenho satisfatório. Guan et al. (2009) realizaram a regeneração do fosfato de potássio com solução aquosa de KOH de concentração não especificada para transesterificação de óleo de fritura. Seus resultados mostram que o rendimento com o fosfato reutilizado obteve uma queda de 52% em relação ao valor de 94,4% para o catalisador novo. O catalisador regenerado apresentou rendimento de ésteres etílicos de 87,5%.

O desempenho do K_3PO_4 na transesterificação de misturas poderia levar à suposição de que há uma incompatibilidade entre a composição dos mesmos,

devido a presença de água na miscela (matéria-prima), impossibilitando seu uso. No entanto, vale ressaltar que o K_3PO_4 possui uma tendência natural de se ligar com a água, formando compostos de coordenação hidratados. Os mais abundantes são $K_3PO_4 \cdot 1H_2O$ e $K_3PO_4 \cdot 3H_2O$, porém são encontrados também compostos que apresentam 7, 8 ou até 9 moléculas de água ligadas ao K_3PO_4 (BOTTREAU et al., 2000). O fosfato de potássio comercializado não possui composição discriminada ao nível do seu grau de hidratação, talvez devido a forte natureza higroscópica inerente a esse composto. Para a realização deste trabalho foram feitas 3 aquisições desse composto de diferentes marcas de alta pureza (Sigma-Aldrich, Cromoline, Vetec) sem que fossem encontradas características de hidratação nas informações da substância, ou apenas apresentadas como $K_3PO_4 \cdot nH_2O$. Por possuir essa característica, não há garantia da manutenção da estabilidade de hidratação em um mesmo nível durante seu armazenamento. Portanto, a retirada de água para obtenção da forma anidra do catalisador pode ser uma boa alternativa para sua utilização na transesterificação de diferentes matérias-primas lipídicas. Tomando-se apenas o $K_3PO_4 \cdot 3H_2O$ como representação geral do fosfato de potássio comercializado seria necessário um tratamento térmico de $240^\circ C$ para eliminação completa de três moléculas de água para cada molécula de K_3PO_4 (BOTTREAU et al., 2000).

Jiang, Zhang e Pam (2010) realizaram observações semelhantes na transesterificação metanólica de óleo de colza utilizando $Na_3PO_4 \cdot 10H_2O$ e Na_3PO_4 comercializado em sua forma anidra. Reações nas condições ótimas de $70^\circ C$, 3% de catalisador, razão molar de 9:1, agitação de 400 rpm, durante 2 horas com o Na_3PO_4 anidro obtiveram um rendimento de 99,7% enquanto que para o $Na_3PO_4 \cdot 10H_2O$ o rendimento foi de 71,3%. Além disso, este estudo utilizou um óleo de colza com teor de AGL igual a 1,1% e teor de água de 0,3%, o que revela que as características da miscela etanólica não representam empecilho técnico para este tipo de reação e não seriam as causas prováveis da solubilização do catalisador.

Ainda que a recuperação do catalisador tenha sido demonstrada, a proporção da perda de atividade após a primeira utilização foi suficiente para tornar o processo inviável. A solubilização do fosfato descaracteriza a catálise heterogênea em sua definição, pois o emprego do catalisador é baseado na característica primordial de insolubilidade no meio reacional (FERREIRA et al., 2007).

Os processos que podem ser sugeridos para aprimorar o uso da catálise heterogênea da miscela etanólica rica em óleo de soja com o fosfato de potássio envolvem:

1. Aquisição ou preparo de K_3PO_4 em sua forma anidra.

2. Utilização do K_3PO_4 como catalisador na forma imobilizada. Este tipo de catálise vem sendo utilizada na produção de biodiesel e minimiza as limitações de transferência de massas e solubilização do catalisador através da ancoragem de grupos químicos em suportes inertes (ZABETI; WAN DAUD; AROUA, 2009; SIVASAMY et al, 2009).

5.4 Conclusões

O fosfato de potássio teve sua atividade catalítica prejudicada pelos fenômenos de saponificação e emulsificação. A utilização de sílica na proporção de 1:1 com o fosfato de potássio não foi capaz de minimizar os efeitos da umidade no meio reacional. A lavagem moderada com etanol juntamente com a solução de KOH demonstrou ser adequada para a regeneração do catalisador.

Embora a recuperação do catalisador com solução de KOH tenha sido demonstrada, a perda maciça do fosfato de potássio durante a reação exige que mudanças sejam realizadas para que sua reutilização seja viável.

A utilização de catalisadores heterogêneos e mistelas etanólicas lipídicas tem o potencial para redução dos custos de produção devido a obtenção de óleo vegetal sem a necessidade de refino e ao reaproveitamento de catalisador.

Referências

ABDULLAH, A.Z.; SALAMATINIA, B.; MOOTABADI, H.; BHATIA, S. Current status and policies on biodiesel industry in Malaysia as the world's leading producer of palm oil. **Energy Policy**, Oxford, v. 37, p. 5440–5448, 2009.

- ALBA-RUBIO, AC.; SANTAMARÍA-GONZÁLEZ, J.; MÉRIDA-ROBLES, JM.; MORENO-TOST, R.; MARTÍN-ALONSO, D.; JIMÉNEZ-LÓPEZ, A.; MAIRELES-TORRES, P. Heterogeneous transesterification processes by using CaO supported on zinc oxide as basic catalysts. **Catalysis Today**, Amsterdam, v. 149, p. 281–287, 2010.
- AL-ZAINI, E.; ADESINA, A.A.; OLSEN, J.F. Waste cooking oil conversion to biodiesel in presence of solid K_3PO_4 as catalyst. **SAE Technical Paper**, Warrendale, n. 2010-01-1962, 2010.
- ARZAMENDI, G.; ARGUÑARENA, E.; CAMPO, I.; ZABALA, S.; GANDÍA, L.M. Alkaline and alkaline-earth metals compounds as catalysts for the methanolysis of sunflower oil. **Catalysis Today**, Amsterdam, v. 133/135, p. 305–313, 2008.
- BOTTREAU, A.M.; VICQ, G.; FORNIÉS-MARQUINA, J.M.; JIMÉNEZ, J.P.M. Comportement diélectrique du $K_3PO_4 \cdot 3H_2O$ lors de sa déshydratation. **Canadian Journal of Physics**, Ottawa, v. 78, p. 33–44, 2000.
- BOZBAS, K. Biodiesel as an alternative motor fuel: production and policies in the European Union. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, London, v. 12, n. 2, p. 542–552, 2008.
- DE FILIPPIS, P.; BORGIANNI, C.; PAOLUCCI, M. Rapeseed oil transesterification catalyzed by sodium phosphates. **Energy & Fuels**, Washington, v. 19, p. 2225–2228, 2005.
- FERREIRA, D.A.C.; MENEGHETTI, M.R.; MENEGHETTI, S.M.P.; WOLF, C.R. Methanolysis of soybean oil in the presence of tin(IV) complexes. **Applied Catalysis A: General**, Amsterdam, v. 317, p. 58–61, 2007.
- GUAN, G.; KUSAKABE, K.; YAMASAKI, S. Tri-potassium phosphate as a solid catalyst for biodiesel production from waste cooking oil. **Fuel Processing Technology**, Amsterdam, v. 90, p. 520–524, 2009.
- JIANG, S.T.; ZHANG, F.J.; PAN, L.J. Sodium phosphate as a solid catalyst for biodiesel preparation. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, São Paulo, v. 27, n. 1, p. 137–144, 2010.
- LOTERO, E.; LIU, Y.; LOPEZ, D.E.; SUWANNAKARN, K.; BRUCE, D.; GOODWIN, JR, J.G. Synthesis of biodiesel via acid catalysis. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, Washington, v. 44, p. 5353–5363, 2005.
- NABI, M.N.; AKHTER, M.S.; ZAGLUL SHAHADAT, M.M. Improvement of engine emissions with conventional diesel fuel and diesel–biodiesel blends. **Bioresource Technology**, Essex, v. 97, p. 372–378, 2006.
- PREDOJEVIC, Z.J. The production of biodiesel from waste frying oils: a comparison of different purification steps. **Fuel**, Guildford, v. 87, p. 3522–3528, 2008.

SANGALETTI-GERHARD, N.; GROPPPO, S.; RODELLA, J.; VIEIRA, T.M.S.; REGITANO-D'ARCE, M.A.B. Alkaline-catalyzed ethanolysis of soybean oil ethanolic miscella. **Fuel**, Guildford, v. 116, p. 415–420, 2014.

SANGALETTI, N. **Transesterificação química e enzimática de miscela etanólica de óleo de soja**. 2012. 141 p. Tese (Doutorado em Química na Agricultura e no Ambiente) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2012.

SANGALETTI, N.; CEA, M.; REGITANO-D'ARCE, M.A.B.; VIEIRA, T.M.S.; NAVIA, R. Enzymatic transesterification of soybean ethanolic miscella for biodiesel production. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, Oxford, v. 88, p. 2098–2106, 2013.

SIVASAMY, A.; CHEAH, K. Y.; FORNASIERO, P.; KEMAUSUOR, F.; ZINOVIEV, S.; MIERTUS, S. Catalytic applications in the production of biodiesel from vegetable oils. **ChemSusChem**, Weinheim, v. 2, n. 4, p. 278–300, 2009.

ZABETI, M.; WAN DAUD, W.M.A.; AROUA, M.K. Activity of solid catalysts for biodiesel production: a review. **Fuel Processing Technology**, Amsterdam, v. 90, p. 770–777, 2009.

APÊNDICES

Apêndice A

BOLETIM DE ANÁLISE**BBD 0911/13**

Laboratório Cadastrado Junto à ANP sob o Registro 002

DADOS REFERENTES AO CLIENTE				
Empresa do solicitante:		ESALQ – Ciência e Tecnologia de Alimentos		

DADOS REFERENTES AO ITEM DE ENSAIO				
Identificação do item de ensaio:		Biodiesel B100		
Código do item de ensaio (Bioagri):		BBD 0935/13		
Lote:		EP-1		
Proposta:		00468/13		

DADOS DA ANÁLISE				
Parâmetro	Método de Ensaio	Unidade	Límite	Resultado
Teor de Éster	EN 14103	% massa	mín. 96,5	57,2

Piracicaba, 02 de Dezembro de 2013.

Apêndice B

BOLETIM DE ANÁLISE**BBD 0912/13**

Laboratório Cadastrado Junto à ANP sob o Registro 002

DADOS REFERENTES AO CLIENTE	
Empresa do solicitante:	ESALQ – Ciência e Tecnologia de Alimentos

DADOS REFERENTES AO ITEM DE ENSAIO	
Identificação do item de ensaio:	Biodiesel B100
Código do item de ensaio (Bioagri):	BBD 0936/13
Lote:	EP-2
Proposta:	00468/13

DADOS DA ANÁLISE				
Parâmetro	Método de Ensaio	Unidade	Limite	Resultado
Teor de Éster	EN 14103	% massa	mín. 96,5	85,4

Piracicaba, 02 de Dezembro de 2013.

Apêndice C

BOLETIM DE ANÁLISE**BBD 0913/13**

Laboratório Cadastrado Junto à ANP sob o Registro 002

DADOS REFERENTES AO CLIENTE				
Empresa do solicitante:		ESALQ – Ciência e Tecnologia de Alimentos		

DADOS REFERENTES AO ITEM DE ENSAIO				
Identificação do item de ensaio:		Biodiesel B100		
Código do item de ensaio (Bioagri):		BBD 0937/13		
Lote:		EP-3		
Proposta:		00468/13		

DADOS DA ANÁLISE				
Parâmetro	Método de Ensaio	Unidade	Limite	Resultado
Teor de Éster	EN 14103	% massa	mín. 96,5	56,0

Piracicaba, 02 de Dezembro de 2013.

Apêndice D

BOLETIM DE ANÁLISE**BBD 0914/13**

Laboratório Cadastrado Junto à ANP sob o Registro 002

DADOS REFERENTES AO CLIENTE

Empresa do solicitante: ESALQ – Ciência e Tecnologia de Alimentos

DADOS REFERENTES AO ITEM DE ENSAIO

Identificação do item de ensaio: Biodiesel B100

Código do item de ensaio (Bioagri): BBD 0938/13

Lote: EP-4

Proposta: 00468/13

DADOS DA ANÁLISE

Parâmetro	Método de Ensaio	Unidade	Límite	Resultado
Teor de Éster	EN 14103	% massa	mín. 96,5	98,2

Piracicaba, 02 de Dezembro de 2013.

Apêndice E

BIOAGRI
a Mérieux NutriSciences Company

BOLETIM DE ANÁLISE**BBD 0915/13**

Laboratório Cadastrado Junto à ANP sob o Registro 002

DADOS REFERENTES AO CLIENTE	
Empresa do solicitante:	ESALQ – Ciência e Tecnologia de Alimentos

DADOS REFERENTES AO ITEM DE ENSAIO	
Identificação do item de ensaio:	Biodiesel B100
Código do item de ensaio (Bioagri):	BBD 0939/13
Lote:	EP-5
Proposta:	00468/13

DADOS DA ANÁLISE				
Parâmetro	Método de Ensaio	Unidade	Limite	Resultado
Teor de Éster	EN 14103	% massa	mín. 96,5	99,1

Piracicaba, 02 de Dezembro de 2013.

Apêndice F

BOLETIM DE ANÁLISE**BBD 0916/13**

Laboratório Cadastrado Junto à ANP sob o Registro 002

DADOS REFERENTES AO CLIENTE

Empresa do solicitante:	ESALQ – Ciência e Tecnologia de Alimentos
-------------------------	---

DADOS REFERENTES AO ITEM DE ENSAIO

Identificação do item de ensaio:	Biodiesel B100
----------------------------------	----------------

Código do item de ensaio (Bioagri):	BBD 0940/13
-------------------------------------	-------------

Lote:	EP-6
-------	------

Proposta:	00468/13
-----------	----------

DADOS DA ANÁLISE

Parâmetro	Método de Ensaio	Unidade	Limite	Resultado
Teor de Éster	EN 14103	% massa	mín. 96,5	98,7

Piracicaba, 02 de Dezembro de 2013.

Apêndice G

BIOAGRI
a Mérieux NutriSciences Company

BOLETIM DE ANÁLISE

BBD 0917/13

Laboratório Cadastrado Junto à ANP sob o Registro 002

DADOS REFERENTES AO CLIENTE				
Empresa do solicitante:		ESALQ – Ciência e Tecnologia de Alimentos		
DADOS REFERENTES AO ITEM DE ENSAIO				
Identificação do item de ensaio:		Biodiesel B100		
Código do item de ensaio (Bioagri):		BBD 0941/13		
Lote:		EP-7		
Proposta:		00468/13		
DADOS DA ANÁLISE				
Parâmetro	Método de Ensaio	Unidade	Limite	Resultado
Teor de Éster	EN 14103	% massa	mín. 96,5	89,0

Piracicaba, 02 de Dezembro de 2013.

Apêndice H

BIOAGRI
a Mérieux NutriSciences Company

BOLETIM DE ANÁLISE**BBD 0918/13**

Laboratório Cadastrado Junto à ANP sob o Registro 002

DADOS REFERENTES AO CLIENTE

Empresa do solicitante:	ESALQ – Ciência e Tecnologia de Alimentos
-------------------------	---

DADOS REFERENTES AO ITEM DE ENSAIO

Identificação do item de ensaio:	Biodiesel B100
----------------------------------	----------------

Código do item de ensaio (Bioagri):	BBD 0942/13
-------------------------------------	-------------

Lote:	EP-8
-------	------

Proposta:	00468/13
-----------	----------

DADOS DA ANÁLISE

Parâmetro	Método de Ensaio	Unidade	Limite	Resultado
Teor de Éster	EN 14103	% massa	mín. 96,5	98,8

Piracicaba, 02 de Dezembro de 2013.

Apêndice I

BOLETIM DE ANÁLISE**BBD 0919/13**

Laboratório Cadastrado Junto à ANP sob o Registro 002

DADOS REFERENTES AO CLIENTE	
Empresa do solicitante:	ESALQ – Ciência e Tecnologia de Alimentos

DADOS REFERENTES AO ITEM DE ENSAIO	
Identificação do item de ensaio:	Biodiesel B100
Código do item de ensaio (Bioagri):	BBD 0943/13
Lote:	EP-9
Proposta:	00468/13

DADOS DA ANÁLISE				
Parâmetro	Método de Ensaio	Unidade	Limite	Resultado
Teor de Éster	EN 14103	% massa	mín. 96,5	97,6

Piracicaba, 02 de Dezembro de 2013.

Apêndice J

BIOAGRI
a Mérieux NutriSciences Company

BOLETIM DE ANÁLISE

BBD 0920/13

Laboratório Cadastrado Junto à ANP sob o Registro 002

DADOS REFERENTES AO CLIENTE

Empresa do solicitante: ESALQ – Ciência e Tecnologia de Alimentos

DADOS REFERENTES AO ITEM DE ENSAIO

Identificação do item de ensaio: Biodiesel B100

Código do item de ensaio (Bioagri): BBD 0944/13

Lote: EP-10

Proposta: 00468/13

DADOS DA ANÁLISE

Parâmetro	Método de Ensaio	Unidade	Límite	Resultado
Teor de Éster	EN 14103	% massa	mín. 96,5	98,2

Piracicaba, 02 de Dezembro de 2013.

Apêndice K

BOLETIM DE ANÁLISE**BBD 0921/13**

Laboratório Cadastrado Junto à ANP sob o Registro 002

DADOS REFERENTES AO CLIENTE	
Empresa do solicitante:	ESALQ – Ciência e Tecnologia de Alimentos

DADOS REFERENTES AO ITEM DE ENSAIO				
Identificação do item de ensaio:		Biodiesel B100		
Código do item de ensaio (Bioagri):		BBD 0945/13		
Lote:		EP-11		
Proposta:		00468/13		
DADOS DA ANALISE				
Parâmetro	Método de Ensaio	Unidade	Límite	Resultado
Teor de Éster	EN 14103	% massa	min. 96,5	98,7

Piracicaba, 02 de Dezembro de 2013.