LEIDIMARA PELISSON

Análise direta de mono, di e triacilglicerídeos em
biodiesel por cromatografia gasosa de alta resolução:
resolução ANP 42 e suas extensões

Dissertação apresentada ao Instituto de
Química de São Carlos, da Universidade de
São Paulo para obtenção do título de Mestre
em Ciências (Química Analítica).

Orientador: Prof. Dr. Fernando Mauro Lanças

São Carlos

2008

“Maria não espera os filhos só em sua própria casa, mas segue-os por toda parte. Onde quer que vivam, onde quer que trabalhem, onde quer que formem suas famílias, onde quer que estejam presos a um leito de dor e até em qualquer caminho errado em que se encontrem, lá onde estejam esquecidos de Deus e carregados de culpa, Lá, em toda parte...”

Papa João Paulo II

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pela vida e, em especial, pela oportunidade de realizar este trabalho.

Agradeço também ao Prof. Dr. Fernando Mauro Lanças que, com sua valiosa orientação, propiciou a realização deste trabalho científico; e com sua confiança e incentivo, concedeu-me diversas oportunidades de crescer em todos os sentidos.

Agradeço e ofereço este trabalho as pessoas que mais me auxiliaram e incentivaram, não só neste momento mas em toda a vida: meus pais, Marlene e Mário, minha irmã, Kátia, e meu namorado Rafael.

Agradeço também:

Ao CNPQ e a CAPES pela concessão das bolsas de pós-graduação.

Aos colegas do Grupo de Cromatografia em especial a Beliza H. Jorge e Guilherme Monteiro.

A Elaine e Odete que, sempre auxiliaram em todas as situações em que foram requisitadas.

À todos os funcionários do IIC , em especial ao Luis de Petri.

À todos os funcionários da pós-graduação do IQSC.

À todos os funcionários da Fundação de apoio a Química e Física, em especial ao Alcimar.

RESUMO

O biodiesel é quimicamente definido como ésteres monoalquílicos de ácidos graxos derivados de óleos vegetais, gorduras animais ou matérias graxas de descarte. O processo mais comumente empregado para a sua produção é a transesterificação catalisada por base. O controle de qualidade do biodiesel produzido é essencial para o aproveitamento deste como combustível. A Agência Nacional de Petróleo (ANP) estabelece diferentes métodos e especificações para a análise de biodiesel. A cromatografia gasosa é a técnica utilizada para a determinação de glicerol livre e ligado. Esta dissertação apresenta os resultados de dois processos de transesterificação para o óleo de soja: reação catalisada por ácido e reação catalisada por base. Os resultados foram avaliados por cromatografia gasosa de alta resolução, tendo sido demonstrado que a reação catalisada por base apresenta melhores resultados. Desenvolveu-se também nesta dissertação uma metodologia para análise de mono, di e triacilglicerídeos, como uma extensão da resolução ANP 42. A metodologia desenvolvida apresentou excelentes resultados para análises de glicerol ligado em amostra de óleos e biodiesel.

ABSTRACT

Biodiesel is chemically defined as fatty acid mono-alkyl esters derived of vegetable oils, animal fats or discarded greases. The process more commonly employed for biodiesel production is transesterification catalyzed by base. The quality control of the produced biodiesel is essential for its use as fuel. The National Agency of Petroleum (ANP) establishes different methods and specifications for the analysis of biodiesel. The proposed technique for determination of free and bonded glycerol is gas chromatography. This study presents the results of two reactions of transesterification of the soy oil: catalyzed by acid and catalyzed by base. The results were evaluated by high resolution gas chromatography, which demonstrated better results when basic catalysis was employed. A methodology for mono, di and triacylglycerides was also developed in this dissertation, as an extension of the resolution ANP 42. The developed methodology presented excellent results for bonded glycerol analyses in samples of oils and biodiesel.

Lista de Figuras

Figura 1 Comparação das estruturas do hexadecano (diesel) [A] e do palmitato de etila (biodiesel) [B].	18
Figura 2 Estruturas do Glicerol, de ácidos graxos livres, monoacilglicerídeos, diacilglicerídeos e triacilglicerídeo.	21
Figura 3 Estruturas do oleato de glicerina (M_{18}), do 1,2-dioleato de glicerina (D_{36}) e do 1-estearato-2-linoleato-3-oleato de glicerina (T_{54}).	26
Figura 4 Pirólise de triacilglicerídeos (1), levando à formação de ácidos carboxílicos (2), cetenos (3), acroleína (4) e hidrocarbonetos com (5) ou (6) insaturações terminais.	28
Figura 5 Reações envolvidas na transesterificação de triglicerídeos.	31
Figura 6 Mecanismo de transesterificação de triacilglicerídeos em meio ácido.	34
Figura 7 Mecanismo aceito para a transesterificação alcalina de triacilglicerídeos, onde B é a base de Brønsted.	36
Figura 8 Cromatograma do óleo de soja com ênfase nos TAGs – Triacilglicerídeos. T ₅₀ são os triacilglicerídeos com 50 átomos de carbono (excluindo os carbonos da cadeia de glicerol), T ₅₂ são os triacilglicerídeos com 52 átomos de carbono na cadeia, T ₅₄ triacilglicerídeos com 54 átomos de carbono na cadeia e T ₅₆ triacilglicerídeos com 56 átomos de carbono na cadeia.	59
Figura 9 Cromatograma do biodiesel de óleo de soja via transesterificação ácida com etanol.	60
Figura 10 Cromatograma do biodiesel de óleo de soja via transesterificação ácida com metanol.	60

Figura 11 Cromatograma do biodiesel de óleo de soja via transesterificação básica com etanol.	61
Figura 12 Cromatograma do biodiesel de óleo de soja via transesterificação básica com metanol.	61
Figura 13 Cromatograma dos padrões – ASTM.	65
Figura 14 Cromatograma do biodiesel metílico de soja + MSTFA. Modo de introdução de amostra: “Split” com razão de 1:10.	66
Figura 15 Cromatograma do biodiesel metílico de soja + MSTFA. Modo de introdução de amostra: “Splitless” tempo de equilíbrio de 1 min e uma razão de “split” de 1:10.	67
Figura 16 Cromatograma do óleo de soja + MSTFA. MAGs (monoacilglicerídeos), DAGs (diacilglicerídeos) e TAGs (Triacilglicerídeos).	69
Figura 17 Cromatograma do óleo de soja. MAGs (monoacilglicerídeos), DAGs (diacilglicerídeos) e TAGs (Triacilglicerídeos).	69
Figura 18 Cromatograma do biodiesel metílico de soja + MSTFA. MAGs (monoacilglicerídeos), DAGs (diacilglicerídeos) e TAGs (Triacilglicerídeos).	70
Figura 19 Cromatograma do biodiesel metílico de soja. MAGs (monoacilglicerídeos), DAGs (diacilglicerídeos) e TAGs (Triacilglicerídeos).	70
Figura 20 Cromatograma do óleo de soja. MAGs (monoacilglicerídeos), DAGs (diacilglicerídeos) e TAGs (Triacilglicerídeos).	73
Figura 21 Cromatograma de mistura contendo monoacilglicerídeos, diacilglicerídeos e triacilglicerídeos.	74
Figura 22 Cromatograma do óleo de soja.	75

Figura 23 Cromatograma do biodiesel metílico de soja. FAMES (Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos).	75
Figura 24 Cromatograma do biodiesel etílico de soja. FAEES (Ésteres Etílicos de Ácidos Graxos).	77
Figura 25 Cromatograma do óleo de milho.	77
Figura 26 Cromatograma do biodiesel metílico de óleo de milho.	78
Figura 27 Cromatograma da mistura biodiesel/diesel B2.	78
Figura 28 Cromatograma da mistura biodiesel/diesel B5.	79
Figura 29 Cromatograma da mistura biodiesel/diesel B10.	79
Figura 30 Cromatograma da mistura biodiesel/diesel B50.	80

Lista de Tabelas

Tabela 1 Ácidos graxos saturados.	21
Tabela 2 Ácidos graxos monoinsaturados.	22
Tabela 3 Ácidos graxos diinsaturados.	22
Tabela 4 Ácidos graxos poliinsaturados.	22
Tabela 5 Especificações para o biodiesel B100 no Brasil (ANP nº 7) - Portaria 255.	42
Tabela 6 Programação de temperatura da coluna cromatográfica.	54
Tabela 7 Rendimentos das reações de transesterificação do óleo de soja catalisadas por ácido ou base com metanol ou etanol.	57
Tabela 8 Composição de ácidos graxos do óleo de soja.	58
Tabela 9 Coeficiente de variação (CV) para a composição triacilglicerídica do óleo de soja.	62
Tabela 10 Programação de Temperatura da Coluna, segundo método ASTM 6584 e ANP nº 42.	64
Tabela 11 Programação de temperatura para análise de ésteres, mono, di e triacilglicerídeos.	72
Tabela 12 Programação de temperatura otimizada para análise de mono, di e Triacilglicerídeos.	74

Lista de Abreviaturas e Definições

PROÁLCOOL	Plano de Produção de Alcool.
PRO-ÓLEO	Plano de Produção de Óleos Vegetais para fins carburantes.
PROBIODIESEL	Plano de Produção de Biodiesel.
CEI	Comissão Executiva Interministerial.
EMBRAPA	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária.
ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis.
BNDS	Banco Nacional de Desenvolvimento Sustentável.
PNPB	Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel
M, MAGs	Monoacilglicerídeos
D, DAGs	Diacilglicerídeos
T, TAGs	Triacilglicerídeos
ASTM	American Standard Testing Methods
DIN	Detsches Institut für Normung
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
EN	Europée Normalisation
ISO	International Organization for Standardization
HRGC	High Resolution Gás Chromatography
FAMEs	Ésteres Metílicos de ácidos Graxo
FAEEs	Ésteres Etílicos de ácidos Graxos
ASE	Accelerated Solvent Extraction

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA

AGRADECIMENTOS

RESUMO

ABSTRACT

Lista de Figuras

Lista de Tabelas

Lista de Abreviaturas e Siglas

CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO

I.1 Histórico	14
I.2 Biodiesel	17
I.3 Produção de Biodiesel	19
I.3.1 Microemulsões	27
I.3.2 Craqueamento	28
I.3.3 Transesterificação	30
I.4 Análises de Biodiesel	40
 OBJETIVOS	 46

CAPÍTULO II – PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

II.1 Métodos, materiais e equipamentos	49
II.1.1 Preparo das amostras de biodiesel	49
II.1.2 Modificações na Metodologia ASTM 6584	52

II.1.3 Aplicações da Metodologia Modificada	53
---	----

CAPÍTULO III – RESULTADOS OBTIDOS E DISCUSSÃO

III.1 Análise das amostras de biodiesel	57
III.2 Modificações na Metodologia ASTM 6584	63
III.2.1 Análise do modo de introdução de amostra	63
III.2.2 Análise do reagente silanizante	67
III.2.3 Estudo da programação de temperatura ideal	71
III.3 Aplicação da Metodologia modificada	75

CAPÍTULO IV – CONCLUSÕES

IV Conclusões	82
----------------------------	-----------

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	83
---	-----------

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	84
---	-----------

Capítulo I

INTRODUÇÃO

I INTRODUÇÃO

I.1 Histórico

Efeitos como o aumento da temperatura média global, as alterações no perfil das precipitações pluviométricas, e a elevação do nível dos oceanos poderão ser catastróficos frente à contínua tendência de aumento da população mundial.^{1,2} Como consequência, há uma significativa diminuição da qualidade de vida e um aumento do índice de pobreza das populações que habitam as regiões mais afetadas do planeta. Diante destes fatos, a criação e a manutenção de programas voltados à investigação de fontes alternativas de energia têm sido fortemente incentivadas em vários países.

A mistura de biocombustível ao óleo diesel tem sido apontado como uma magnífica oportunidade para inclusão social, com os projetos governamentais de agricultura familiar para produção de oleaginosas, além de tratar-se de uma solução ambientalmente correta.

Em 1898, Diesel demonstrou sua invenção na Feira Mundial em Paris, usando óleo de amendoim como combustível. Sua intenção era oferecer um meio de pequenas indústrias, fazendeiros e pessoas comuns competirem com o monopólio de grandes indústrias, que controlavam toda a produção de energia naquela época. Sua idéia era o uso de fontes naturais de combustível, como biomassa.²

Como resultado do trabalho e visão de Diesel, motores de ignição por compressão foram alimentados com óleos combustíveis até 1920. Porém, os fabricantes do motor diesel fizeram alterações de modo a utilizar os resíduos baratos e de baixa viscosidade do petróleo ao invés de biocombustíveis. A indústria do petróleo estava crescendo e se estabelecendo no mercado.

Para fins energéticos, em 1937, a reação de produção de biodiesel foi estudada inicialmente na Bélgica. Nessa mesma época, outros países desenvolveram pesquisas como, por exemplo, os testes realizados pelo Instituto Francês de Petróleo em 1940.³

Com o fim da 2ª Guerra Mundial, houve uma normalização no mercado mundial de petróleo, fazendo com que o Biodiesel tenha sido temporariamente abandonado. A partir da década de 80, sucessivas crises conjunturais ou estruturais fizeram com que mais uma vez aumentasse a procura de alternativas renováveis para substituir o petróleo e o biodiesel retornou como a principal alternativa para ao diesel.

Posteriormente, em resposta ao desabastecimento de petróleo ocorrido nas décadas de 70 e 80, o governo federal criou, além do PROÁLCOOL⁴, o Plano de Produção de Óleos Vegetais para fins Carburantes (PRO-ÓLEO), elaborado pela Comissão Nacional e Energia. Previa-se a regulamentação de uma mistura de 30% de óleo vegetal ou derivado no óleo diesel e uma substituição integral em longo prazo. No escopo deste programa de governo, foi proposta, como alternativa tecnológica, a transesterificação de diversos óleos ou gorduras oriundos do setor extrativista e da atividade agrícola.

No entanto, com a queda do preço do petróleo, este foi abandonado em 1986, mas mesmo após o fim do PRO-ÓLEO como programa de governo, as pesquisas em biodiesel continuaram sendo realizadas por pesquisadores brasileiros.

No final do século XX, o Governo Federal volta a discutir o uso de biodiesel, sendo efetuado vários estudos por comissões interministeriais, e destes em parceria com universidades e centros de pesquisa. Em 2002, a etanolise de óleos vegetais foi considerada como a rota principal para um programa de substituição do diesel de petróleo – O PROBIODIESEL.⁵ Embora possua limitações tecnológicas quando comparada a metanolise^{6,7}, a etanolise⁸ do óleo de soja foi a rota escolhida, devido à grande produção dessas matérias-primas no Brasil.

Uma comissão Executiva Interministerial (CEIB) coordenada pelo Ministério de Minas e Energia formada por 10 ministérios, além de membros oriundos da Embrapa, ANP (Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis), BNDS (Banco Nacional de Desenvolvimento Sustentável) e Petrobrás lançou, em 2004, o Programa Nacional de Produção e uso de Biodiesel (PNPB). A principal ação legal do PNPB foi a introdução de biocombustíveis derivados de óleos e gorduras na matriz energética brasileira pela Lei nº 11.097 de 13 de janeiro de 2005. Esta lei previa o uso opcional de B2 até o início de 2008, quando passou a ser obrigatório. No artigo 4º essa lei define ainda o biodiesel como: “biocombustível derivado de biomassa renovável para uso em motores à combustão interna com ignição por compressão ou, conforme regulamento, para geração de outro tipo de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustíveis de origem fóssil”. Por esta definição não existe nenhuma restrição quanto à rota tecnológica. No entanto a ANP, na resolução ANP nº 42 e 24 de novembro de 2004, regulamentou apenas o uso de ésteres metílicos ou etílicos de ácidos graxos, sejam obtidos por transesterificação ou esterificação. A Resolução ANP nº 41 de 24 de novembro de 2004 regulamentou ainda, que, para funcionar em nível comercial, as indústrias devem receber autorização dessa agência.^{9,10} Na mais recente resolução, a ANP nº 7, de 19 de março de 2008, algumas alterações (com prazo máximo até 30 de junho de 2008 para atendimento) foram realizadas nas especificações para controle de qualidade do biodiesel B100, porém a definição de biodiesel continua prevalecendo. É importante lembrar que desde março de 2008 a obrigatoriedade da mistura biodiesel/diesel passou a ser de 3%, ou seja, 3% de biodiesel em relação ao volume de diesel de petróleo.¹¹

I.2 Biodiesel

Óleo diesel é um combustível derivado do petróleo constituído de uma mistura complexa de hidrocarbonetos. Produzido a partir do refino do petróleo, o óleo diesel é formulado através da mistura de diversas correntes como gasóleos, nafta pesada, diesel leve e diesel pesado, provenientes das diversas etapas de processamento do petróleo bruto.¹²

A composição em hidrocarbonetos do óleo diesel é muito variável, envolvendo moléculas de 9 a 20 átomos de carbono que podem ser classificadas em quatro categorias: parafinas, olefinas, naftênicos e aromáticos. A distribuição dos hidrocarbonetos está intrinsecamente relacionada às propriedades físico-químicas que conferem ao óleo diesel propriedades combustíveis. Assim, a relação carbono/hidrogênio, fundamental na combustão, é bastante variável, sendo maior nos hidrocarbonetos aromáticos e menor nos parafínicos.¹²

Por definição, biodiesel é um substituto natural do diesel de petróleo que pode ser produzido a partir de fontes renováveis como óleos vegetais, gorduras animais e óleos utilizados para cocção de alimentos (fritura). Quimicamente, é definido como éster monoalquílico de ácidos graxos derivados de lipídeos de ocorrência natural e pode ser produzido, juntamente com a glicerina, através da reação de triacilgliceróis (ou triglicerídeos) com álcoois como etanol ou metanol, na presença de um catalisador ácido ou básico.^{13,14}

A Figura 1 apresenta uma comparação entre as estruturas do palmitato de etila e o hexadecano (cetano) que, em última análise, representam os componentes de referência para o biodiesel e para o diesel de petróleo, respectivamente. Através dessas estruturas, pode-se observar facilmente a complementaridade entre a composição química de ambas, com uma pequena vantagem para o éster (biodiesel), o qual por ser um composto oxigenado, apresentará melhor comportamento frente ao processo de combustão.^{15,1}

Figura 1 - Comparação das estruturas do hexadecano (diesel) [A] e do palmitato de etila (biodiesel) [B].

Em um processo ideal de combustão, todo o carbono presente na composição química do (bio)combustível é convertido em gás carbônico (CO_2) e o nitrogênio presente no ar é liberado novamente para a atmosfera, sem sofrer qualquer transformação química. Entretanto, no processo real de combustão, parte do carbono permanece como hidrocarbonetos (HC) e outra parte como monóxido de carbono (CO) e/ou aldeídos, enquanto que o nitrogênio é parcialmente convertido em óxidos de nitrogênio (NO_x).

De acordo com a literatura¹⁶, as emissões de gases poluentes, tais como monóxido de carbono, hidrocarbonetos, compostos poliaromáticos (CPAs) de alto potencial carcinogênico, materiais particulados (MP), óxidos de enxofre (SO_x) e gás carbônico, são bem menores para o biodiesel em comparação ao petrodiesel. Além disso, o biodiesel é biodegradável e proveniente de fontes renováveis¹⁷⁻¹⁹, demonstrando que o uso deste em substituição ao combustível fóssil traz grandes benefícios para o meio ambiente, mesmo as emissões de óxido de nitrogênio sendo consideradas maiores.²⁰

A utilização de óleos vegetais *in natura* como combustíveis alternativos foi alvo de diversos estudos nas últimas décadas²¹⁻²⁶. No entanto, esses estudos demonstraram a existência de algumas desvantagens no uso direto de óleos virgens após longos períodos de utilização, devido a algumas propriedades físicas dos mesmos tais como: a formação de gomas e de depósitos de carbono por combustão incompleta no motor, a diminuição da

eficiência de lubrificação do óleo pela ocorrência de reações de polimerização (no caso de óleos poli-insaturados), a atomização ineficiente e/ou entupimento dos sistemas de injeção, decorrente da alta viscosidade, baixa volatilidade, caráter poli-insaturado dos triglicerídeos e do teor de ácidos graxos livres que algumas matérias graxas possam apresentar.

Portanto, foi necessário desenvolver uma metodologia de transformação química do óleo mediante a qual suas propriedades se tornam mais adequadas ao uso como combustível. Diferentes alternativas têm sido consideradas tais como microemulsão com metanol ou etanol, craqueamento (ou pirólise) e reação de transesterificação com etanol^{27,28} ou metanol^{21,29}. Entre essas alternativas, a transesterificação tem se apresentado como a melhor opção^{21,30}, visto que o processo é relativamente simples¹³ promovendo a obtenção de um combustível, denominado biodiesel, cujas propriedades são similares às do óleo diesel^{22,31,32}.

I.3 Produção de Biodiesel

O biodiesel pode ser definido como sendo um mono-álquil éster de ácidos graxos derivado de fontes renováveis, como óleos vegetais e gorduras animais³³ obtido através de um processo de transesterificação, no qual ocorre a transformação de triglicerídeos em moléculas menores de ésteres de ácidos graxos.³²

O caráter renovável do biodiesel está apoiado no fato de as matérias-primas utilizadas para a sua produção serem oriundas de fontes renováveis. Uma exceção a essa regra diz respeito à utilização do metanol de origem petroquímica como agente de transesterificação.

Dentre as matérias-primas mais utilizadas para a produção de biodiesel figuram os óleos vegetais e alguns tipos de óleos de frituras^{34,35,36}, como aqueles derivados do processamento industrial de alimentos para refeições industriais. Entre as várias oleaginosas

que se têm conhecimento na literatura, as que apresentam um alto teor de óleo na semente, são favoráveis para a produção de biodiesel. Dentre estas podemos destacar as sementes oleaginosas de soja, amendoim, girassol, babaçu, milho, colza, dendê, coco, oliva, mamona e algodão^{37,38}. É importante ressaltar que um programa de substituição parcial de óleo diesel por biodiesel de óleo de fritura dependeria da criação de um eficiente sistema de coleta de óleos usados, o que certamente encontra-se distante de nossa realidade.

Países como França, Áustria, Alemanha, Bélgica, Reino Unido, Itália, Holanda, Finlândia, Estados Unidos, Japão e Suécia vêm investindo significativamente na produção e viabilização comercial do biodiesel, através de unidades de produção com diferentes capacidades.³² No Brasil, esta é uma tecnologia bastante adequada devido à disponibilidade de óleo de diferentes fontes vegetais e de álcool etílico derivado da cana-de-açúcar.

Óleos e gorduras são substâncias de origem vegetal, animal ou microbiana, insolúveis em água e solúveis em solventes orgânicos. A primeira distinção entre um óleo e uma gordura é baseada na sua aparência física. De um modo geral, os óleos são definidos como substâncias líquidas à temperatura ambiente, enquanto que as gorduras caracterizam-se como substâncias sólidas. As gorduras de origem vegetal resultam de processos de hidrogenação de óleos vegetais. Os óleos vegetais são ricos em triésteres (Figura 2) da glicerina, cujas cadeias laterais de ácidos graxos têm números de carbono variando entre dez e dezoito, com valor médio de quatorze a dezoito para os tipos de óleos mais abundantes.³⁹ As Tabelas 1 a 4 apresentam os principais ácidos graxos encontrados nos óleos e gorduras vegetais⁴⁰⁻⁴².

Ésteres são compostos derivados da substituição dos hidrogênios ionizáveis de um ácido carboxílico por radicais orgânicos⁴³. Os triésteres (ou triacilgliceróis) que compõem os óleos e as gorduras são ésteres formados pela combinação de 3 moléculas de ácidos graxos

Figura 2 - Estruturas do Glicerol, de ácidos graxos livres, monoacilglicerídeos, diacilglicerídeos e triacilglicerídeo.

Tabela 1 - Ácidos graxos saturados

Nomenclatura Comum	Nomenclatura IUPAC	Símbolo	Notação Taquigráfica
Láurico	Ácido dodecanóico	La	C12:0
Mirístico	Ácido tetradecanóico	M	C14:0
Palmítico	Ácido hexadecanóico	P	C16:0
Margárico	Ácido heptadecanóico	Mg	C17:0
Estearico	Ácido octadecanóico	S	C18:0
Araquídico	Ácido eicosanóico	A	C20:0
Behênico	Ácido docosanóico	Be	C22:0
Lignocérico	Ácido tetracosanóico	Lg	C24:0

Tabela 2 - Ácidos graxos monoinsaturados

Nomenclatura Comum	Nomenclatura IUPAC	Símbolo	Notação Taquigráfica
Ácido miristoleico	Ácido cis-9-tetradecenóico	Mo	C14:1ω5
Ácido palmitoleico	Ácido cis-9-hexadecenóico	Po	C16:1ω7
Ácido oléico	Ácido cis-9-octadecenóico	O	C18:1ω9
Ácido cis-vacênico	Ácido cis-11-octadecenóico	V	C18:1ω7
Ácido gadoleico	Ácido cis-9-eicosenóico	Ga	C20:1ω11
Ácido erúico	Ácido cis-13-docosenóico	Er	C22:1ω9

Tabela 3 - Ácidos graxos diinsaturados.

Nomenclatura Comum	Nomenclatura IUPAC	Símbolo	Notação Taquigráfica
Ácido linoleico	Ácido cis-9, cis-12-octadecadienóico	L	C18:2ω6

Tabela 4 - Ácidos graxos poliinsaturados.

Nomenclatura Comum	Nomenclatura IUPAC	Símbolo	Notação Taquigráfica
Ácido γ - linoleico	Ácido cis-6, cis-9, cis-12-octadecatrienóico	L	C18: 3ω6
Ácido α-linolênico	Ácido cis-9, cis-12, cis-15-octadecatrienóico	Ln	C18: 3ω3
Ácido dihomo-γ-linolênico	Ácido cis-8, cis-11, cis-14- eicosatrienóico		C20: 3ω6

com uma molécula de glicerol, ou seja, os três grupos hidroxílicos da glicerina estão esterificados com ácidos graxos. Quando apenas duas, ou uma hidroxila estão esterificadas com ácidos graxos tem-se, respectivamente, um diacilglicerídeo e um monoacilglicerídeo. (Figura 2)⁴³.

Nota-se que os ácidos graxos diferem uns dos outros primariamente no comprimento da cadeia, no número, posição e configuração das ligações insaturadas e, a partir disso, pode-se simbolizá-los por uma notação abreviada. Assim, o ácido palmítico (dezesseis átomos de carbono saturados) é simbolizado por C16:0 e o ácido palmitoleico (dezesseis

átomos de carbono e uma dupla insaturação entre os carbonos 9 e 10) é simbolizado por C16:1. No caso de ocorrerem isômeros posicionais, recomenda-se que a notação abreviada venha acompanhada da posição das insaturações. Assim, o ácido oléico é simbolizado por C18:1 ω 9 e o ácido vacênico por C18:1 ω 11⁴⁰⁻⁴².

Outro tipo de simbologia, amplamente utilizada para designar os ácidos graxos, é aquela que os qualifica de acordo com as letras iniciais de seu nome trivial. Neste caso, o ácido palmítico é simbolizado por P, e o ácido palmitoleico pelas letras Po.

A distribuição das moléculas dos ácidos graxos na estrutura molecular de glicerol pode ser justificada por algumas teorias. De acordo com Turatti et al.⁴⁴, “Os triglicerídes podem ser formados por três ácidos graxos iguais ou, geralmente, diferentes (triacilgliceróis simples ou mistos). Nos óleos e gorduras naturais, a esterificação dos ácidos graxos nas três hidroxilas das moléculas de glicerol é característica de cada espécie e obedece a certas regras, das quais a de maior aplicação é a teoria de distribuição 1, 3 **random**, 2 **random** de Coleman⁴⁵ e Van der Waals⁴⁶. Segundo a teoria, os ácidos graxos insaturados são esterificados, preferencialmente, na hidroxila da posição sn-2 da molécula do glicerol e as moléculas dos ácidos graxos saturados são esterificadas, preferencialmente, nas hidroxilas das posições sn-1 e sn -3, consideradas equivalentes. A teoria é válida, principalmente , para óleos e gorduras vegetais. Nos óleos e gorduras de origem animal , há várias exceções, das quais a mais conhecida é a da banha de porco que tem grande parte dos ácidos graxos saturados, principalmente ácido palmítico, esterificados na posição sn-2⁴⁵. Segundo Brockerhoff⁴⁷, as posições sn-1 e sn -3 não são equivalentes e a distribuição dos ácidos graxos nessas posições não é idêntica. Na posição sn-3 são esterificados preferencialmente os ácidos graxos pouco comuns. São considerados ácidos pouco comuns aqueles com cadeias menores que 12 ou maiores que 22 carbonos , ou os que não são encontrados regularmente na gordura de um grupo particular de organismos, como ácidos polienóicos de cadeia longa em mamíferos .”

Nestas teorias, os termos sn-1, sn-2 e sn-3 são utilizados para identificar a posição da hidroxila na molécula do glicerol, à qual estão ligados os ácidos graxos onde.

Além disso, pode-se fazer algumas generalizações sobre os ácidos graxos integrantes das moléculas de triacilglicerídeos presentes em óleos e gorduras. Os ácidos graxos mais abundantes têm um número par de átomos de carbono com cadeias entre 12 e 20 átomos de carbono, mas aqueles com 16 e com 18 átomos de carbono predominam na natureza. Os mais comuns entre os ácidos graxos saturados são o ácido hexadecanóico (ácido palmítico) e o ácido octadecanóico (ácido esteárico) e, entre os insaturados, os mais comuns são os ácidos cis-9-octadecanóico (ácido oleico) e o ácido cis-9,cis-12-octadecanóico (ácido linoleico). Também pode-se dizer que os ácidos graxos insaturados predominam sobre os ácidos graxos saturados, particularmente nas plantas superiores, e apresentam ponto de fusão e ebulição mais baixos do que os ácidos graxos saturados de mesmo comprimento de cadeia carbônica⁴⁰.

Com relação aos acilgliceróis, estes são classificados de acordo com a identidade e a posição dos ácidos graxos que participam de sua estrutura⁴⁰. É usual identificar um triacilglicerídeo mencionando-se primeiro os ácidos graxos saturados no sentido do aumento da cadeia carbônica e, posteriormente, os ácidos graxos insaturados também no sentido do aumento do comprimento da cadeia. As regras de nomenclatura também levam em conta o fato de muitos triacilglicerídeos presentes em óleos vegetais serem conhecidos por apresentarem seu ácido graxo mais insaturado no segundo átomo de carbono^{45,46}. Assim, um triacilglicerídeo formado pelos ácidos esteárico (ácido saturado), oleico (ácido mono-insaturado) e linoleico (ácido di-insaturado) é simbolizado por SLO, ou seja, 1-estearato-2-linoleato-3-oleato de glicerina.

Da mesma maneira, os diacilglicerídeos são classificados pela sequência de dois ácidos graxos sendo que os ácidos graxos saturados são mencionados primeiro⁴⁰.

É comum utilizar-se as abreviações M, D e T para identificar respectivamente, mono, di e triacilglicerídeos. Neste caso, estas abreviações apresentam como sub-índice o número total de átomos de carbono nos ácidos graxos presentes sem, portanto, considerar os átomos de carbono provenientes do glicerol. Como exemplo cita-se o monoacilglicerídeo formado pelo ácido oleico o qual é representado pela notação M_{18} , o diacilglicerídeos 1,2-dilinoleína, representado pela notação D_{36} e o triacilglicerídeo 1-estearato-2-linoleato-3-oleato de glicerina representado simbolicamente por T_{54} (Figura 3). Vale observar que há uma outra simbologia para classificar os monoacilglicerídeos que utiliza o símbolo do ácido graxo como um sub-índice de M. Assim, o monoacilglicerídeo 1-mono-oleína é identificado pela notação Mo (M de monoacilglicerídeo e O de ácido oléico).⁴⁰

Além dos triacilglicerídeos presentes no óleo vegetal bruto, ainda existem pequenas quantidades de componentes não-glicerídicos, tais como fitoesteróis, ceras, hidrocarbonetos, carotenóides, tocoferóis e fosfatídeos. Dentre estes merecem destaque os tocoferóis e, principalmente, os fosfatídeos.⁴⁸

Os tocoferóis são componentes antioxidantes que conferem aos óleos brutos maior estabilidade à rancidez oxidativa. Entretanto, durante as etapas de refino, especialmente na neutralização e na clarificação, há uma perda de tais agentes de estabilização e os óleos vegetais passam a apresentar menor estabilidade à oxidação e/ou rancificação.⁴⁸ Esta tendência, que compromete a vida útil do óleo para fins alimentícios, também pode ser transferida para o éster obtido via transesterificação, constituindo-se em problema crítico para a viabilidade técnica do biodiesel.

Os fosfatídeos correspondem a moléculas de glicerol esterificadas com ácidos graxos e ácido fosfórico (H_3PO_4). No óleo bruto de soja, esses componentes são representados por lecitinas, cefalinas e pelo fosfatidil-inositol, que correspondem, em média, a 2,1% de sua composição química.⁴⁸ Na transesterificação, a presença de fosfatídeos no meio reacional

Oleato de Glicerina M₁₈

processo é chamado de degomagem e os resíduos dele provenientes correspondem às gomas ricas em lecitina, as quais têm grande importância na indústria alimentícia. De um modo geral, a degomagem é primeira etapa do processo de refino de óleos brutos e, portanto, antecede as etapas de branqueamento e desodorização. O processo de refino também apresenta outras finalidades como a eliminação de substâncias coloidais, proteínas, ácidos graxos livres e seus sais, ácidos graxos oxidados, polímeros, lactonas, acetais e substâncias inorgânicas tais como sais de cálcio, silicatos e fosfatos livres.⁴⁸ Portanto, para que a qualidade no produto final (biodiesel) seja garantida, certos óleos vegetais poderão exigir etapas de pré-tratamento ou de refino.

I.3.1 Microemulsões

O uso de microemulsões com solventes como metanol, etanol e 1-butanol é um processo que vem sendo estudado com o objetivo de resolver o problema da viscosidade dos óleos vegetais⁵⁰.

Microemulsões são dispersões isotrópicas, termodinamicamente estáveis, de óleo, água, surfactante e geralmente uma molécula pequena anfifílica, chamada co-surfactante⁵⁰.

Ziejeuski et al.⁵¹, prepararam uma emulsão de 53,3% (v/v) de óleo de girassol, 13,3% (v/v) de etanol e 33,4% (v/v) de 1-butanol. Esta emulsão não-iônica apresentou viscosidade de $6,31 \times 10^{-6}$ m²/s. A viscosidade obtida foi ainda menor quando se aumentou a concentração de 1-butanol.

Schwab et al.⁵⁰, relataram que o 2-octanol foi efetivo na solubilização micelar de metanol em trioleína e óleo de soja. Contudo, foram observados em escala laboratorial, depósitos de carbono e aumento da viscosidade.

I.3.2 Craqueamento

O processo de craqueamento de óleos ou gorduras ocorre com temperaturas acima de 350°C, na presença ou ausência de catalisador.⁵² Nas condições reacionais, o triglicerídeo é decomposto, levando à formação de ácidos carboxílicos, acroleína e cetenos, conforme descrito na equação (i) da Figura 4. Os cetenos e a acroleína, por serem bem menos estáveis que o ácido carboxílico, são facilmente decompostos levando a formação de ésteres, ácidos carboxílicos e hidrocarbonetos. Na sequência, a decomposição térmica dos ácidos carboxílicos pode acontecer por decarbonilação ou decarboxilação, conforme ilustrado, respectivamente, pelas equações (ii) e (iii) da Figura 4. No primeiro caso, tem-se a formação de água, CO e um hidrocarboneto com uma nova insaturação terminal, enquanto que no segundo são gerados CO₂ e um hidrocarboneto, sem a formação de novas insaturações.^{52,53}

Estudos demonstraram que a destilação fracionada dos produtos obtidos pelo craqueamento dos óleos de soja e dendê leva a combustíveis que atendem às especificações do óleo diesel, permitindo seu uso diretamente em motores convencionais⁵⁴. Esclareça-se, contudo, que, pela nomenclatura internacional, o combustível produzido pelo craqueamento

Figura 4 - Pirólise de triacilglicerídeos (1), levando à formação de ácidos carboxílicos (2), cetenos (3), acroleína (4) e hidrocarbonetos com (5) ou (6) insaturações terminais.

térmico não tem sido definido como biodiesel, apesar de se poder produzir um biocombustível similar ao óleo diesel.

Apesar da simplicidade do uso de apenas altas temperaturas para realizar o craqueamento, a grande desvantagem é a obtenção de compostos oxigenados no produto final, os quais o tornam levemente ácido³⁹.

Foi observado que a desoxigenação dos produtos da decomposição térmica de óleo de soja é favorecida quando a reação é realizada na presença de diferentes zeólitas e que a natureza da zeólita utilizada modula a seletividade dos produtos formados.⁵⁵ Neste sentido, a partir destes trabalhos foi relatado que sólidos com elevado número de sítios ácidos de Brønsted, principalmente os grupos hidroxila (-OH) no interior dos poros, tendem a favorecer a formação preferencial de hidrocarbonetos aromáticos, alifáticos cíclicos e lineares, com tamanho de cadeia próximo à faixa da gasolina (8-10 carbonos).

Melhores resultados foram obtidos usando espinélios de óxido de alumínio (γ -alumina) ou análogos formados por óxidos mistos de silício de alumínio como catalisadores. Apesar destes materiais apresentarem acidez de Brønsted similar à observada para as zeólitas, a diferença estrutural faz com que a seletividade dos produtos seja alterada completamente. Cabe destacar que foi verificada uma importante diminuição na formação de produtos aromáticos e com cadeias curtas a partir do óleo de canola, aumentando o teor de produtos com a faixa do diesel.⁵⁵

Por outro lado, foi relatado que alguns catalisadores estabilizam os ácidos carboxílicos formados na fase inicial do craqueamento. Por exemplo, o uso dos óxidos básicos MgO e CaO em reações de craqueamento catalítico de óleos vegetais leva a produtos com acidez superior à verificada na ausência de catalisadores (craqueamento térmico).⁵⁵

Já o uso combinado de processos de craqueamento seguidos de hidrogenação foi também relatado como método eficiente para melhorar a seletividade nos produtos de

decomposição de óleos vegetais. Verificou-se que, empregando óxidos de molibdênio e níquel, suportados sobre alumina, a pirólise dos óleos de babaçu e de soja na presença de hidrogênio molecular levou à formação quase que exclusiva de hidrocarbonetos.⁵²

É importante frisar que biodiesel deve ser tão somente definido como o produto da transesterificação de óleos vegetais que atende aos parâmetros fixados pelas normas ASTM D6751 (American Standard Testing Methods, 2003), DIN 14214 (Deutsches Institut für Normung, 2003) ou ANP 255 (Agência Nacional do Petróleo, 2003), que estabelece a base das especificações que são exigidas para que esse produto seja aceito no mercado brasileiro.

I.3.3 Transesterificação

Em meados da década de 70, surgiram as primeiras propostas de modificação de óleos vegetais através do processo químico de transesterificação.^{2,26,56,57}

A transesterificação é composta de três reações consecutivas e reversíveis, nas quais são formados diglicerídeos e monoglicerídeos como intermediários⁵⁸ (ver reações i a iii da Figura 5). Apesar da estequiometria geral da equação requerer três mols do mono-álcool (considerado o agente transesterificante) para cada mol de triglicerídeo, a reversibilidade das reações i, ii e iii (Figura 5) exige um excesso de álcool no meio reacional para promover um aumento no rendimento. Sabe-se, ainda, que na presença de água é também verificado o equilíbrio entre os diferentes ésteres e seus respectivos ácidos graxos e álcoois (glicerina e/ou mono-álcoois), conforme ilustrado na reação iv da Figura 5.

Na alcoólise de óleos vegetais ou de gordura animal diferentes tipos de catalisadores podem ser empregados, como bases inorgânicas (geralmente hidróxidos de sódio e potássio), ácidos minerais (frequentemente ácido sulfúrico), resinas de troca iônica (resinas catiônicas fortemente ácidas)⁵⁹, argilominerais ativados, hidróxidos duplos lamelares e enzimas lipolíticas (lipases).^{13,60}

Figura 5 - Reações envolvidas na transesterificação de triglicerídeos.

O uso de enzimas como biocatalisadores apresenta algumas vantagens importantes sobre os catalisadores clássicos, como a especificidade, a regioseletividade e a enantioseletividade, que permitem a catálise de reações com um número reduzido de subprodutos necessitando de condições brandas de temperatura e pressão.⁶¹ Porém, os esforços esbarraram no fato destas enzimas serem, além de caras, extremamente sensíveis ao metanol e etanol, ocorrendo uma rápida desativação. Já para álcoois com três ou mais carbonos esta desativação não é verificada.⁶²

O estudo de imobilização de diversas enzimas foi realizado utilizando caolinita porosa como suporte². Os autores justificam a maior eficácia do sistema heterogêneo devido à

maior disponibilidade dos sítios ativos das enzimas quando confinadas nos poros do sólido, uma vez que em sistema homogêneo ocorre a formação de agregados, ficando os sítios não disponíveis no interior dos mesmos.

Outra estratégia descrita foi o uso de bases orgânicas, tais como guanidinas, amidinas e triamino(imino)-fosforanos, como catalisadores para a alcoólise de triglicerídeos com mono-álcoois.¹³ Os excelentes resultados apresentados pelas bases orgânicas incentivaram estudos no sentido de heterogeneizá-las em suportes poliméricos, tais como celulose microcristalina⁶³ e poliésteres.⁶⁴ Observou-se que estes sistemas catalíticos apresentavam atividades inferiores aos correspondentes sistemas homogêneos, porém com a vantagem de se poder recuperar e reutilizar os catalisadores sólidos. No entanto, em reatores de batelada e contínuos, foi observada uma perda gradual na atividade destes catalisadores, provavelmente devido à lixiviação das moléculas de guanidina. No sentido de diminuir esta lixiviação, as guanidinas foram suportadas em zeólitas, mas foram observadas atividades muito baixas.

Complexos homogêneos foram testados, com caráter ácido de Lewis, do tipo $[M^{+2}(O^{\wedge}O^-)_2]$, obtidos com cátions metálicos, como Sn^{+2} , Cd^{+2} , Zn^{+2} e Pb^{+2} , e ligantes oxigenados bidentados, como 3-hidroxi-2-metil-4-pironato ($C_6H_5O_3$)^{6,64} e carboxilatos.⁶⁵ Na metanólise do óleo de soja verificou-se que a atividade destes catalisadores está associada à sua acidez, sendo o sistema mais ativo o $Sn(C_6H_5O_3)_2(H_2O)_2$ ⁶⁴, com a vantagem de se obter uma fácil separação do biodiesel e da glicerina no final da reação. Com o intuito de reutilizar estes catalisadores, algumas tentativas foram feitas para imobilizá-los em líquidos iônicos ou resinas.⁶⁶ No entanto, observou-se uma baixa retenção do catalisador nos líquidos iônicos testados, ocorrendo uma queda drástica na atividade a partir do primeiro reciclo da fase iônica. Já quando testada a ancoragem destes catalisadores em resinas sulfonadas, observou-se uma perda considerável na atividade, a qual ficou mais baixa que a atividade da resina pura.

O uso de catalisadores heterogêneos, tais como aluminossilicatos, óxidos, carbonatos e resinas quando comparados com os tradicionais, estes sistemas heterogêneos trifásicos (óleo/metanol/catalisador) apresentam baixas atividades, principalmente devido a problemas de difusão. Apesar disso, foi demonstrado que CaO é um catalizador atrativo para reação de transesterificação de óleo de girassol⁶⁷ e óleo de soja.⁶⁸

Aluminossilicatos, especialmente as zeólitas, foram largamente estudados como catalisadores na alcoólise de triglicerídeos. Por ex., foram usadas faujasitas modificadas, onde íons de Na⁺ foram trocados por Cs⁺ e hidrotalcita comercial.⁶⁹

Um amplo estudo de diversas zeólitas foi realizado por Suppes.⁷⁰ Verificou-se uma relação direta entre a basicidade da zeólita e sua atividade, sendo o pior resultado verificado para o sólido ácido.

Óxidos de alumínio dopados com hidróxido de sódio, do tipo Na/NaOH/ γ -alumina⁷¹, ou óxidos de estanho e zinco, do tipo $(\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3)_x(\text{SnO})_y(\text{ZnO})_z$ ⁷, mostraram-se ativos para a alcoólise de triglicerídeos. Nestes sistemas ocorreu, geralmente um alto rendimento da reação e ausência de emulsões no final da reação, com fácil separação dos produtos, e recuperação dos catalisadores sem alteração na atividade catalítica.

Existem também relatos de estudos de resinas trocadoras de íons, tais como Dowex⁶⁶, sendo obtidos baixos rendimentos. De fato, estudos comparativos destes sistemas com catalisadores básicos tradicionais ou óxido de estanho, em condições reacionais similares, mostraram que, com o emprego de resinas, são atingidos rendimentos abaixo de 5%, enquanto que com os outros catalisadores estes ficaram acima de 90%.

Atualmente, a catálise homogênea tem sido a rota tecnológica preferida para a produção de biodiesel. Esta pode se processar em meio ácido^{72,73} ou alcalino.^{74,75}

Ácidos de Brønsted-Lowry podem ser utilizados como catalisadores da alcoólise, preferencialmente, os ácidos sulfônico e sulfúrico. Estes catalisadores fornecem alto

rendimento em ésteres monoalquílicos, mas a reação é lenta, normalmente requerendo temperaturas de 100°C e mais de 3 horas para atingir uma boa taxa de conversão. Outra desvantagem é a contaminação com catalisadores ácidos residuais que podem atacar as partes metálicas do motor, causando a corrosão e, por isso, devem ser eliminados completamente do produto final, implicando em muitas etapas de purificação.⁷⁶

Na Figura 6 é mostrado o mecanismo aceito para a reação de transesterificação de triglicerídeos com mono-álcoois em meio ácido.¹³ Uma carbonila, por ex., de um triglicerídeo, sofre um ataque eletrofílico do H^+ , conforme a reação (1 e 2), formando um carbocátion. A seguir, este carbocátion sofre um ataque nucleofílico de uma molécula do mono-álcool, formando um intermediário tetraédrico, conforme a reação (3). Então, ocorre a eliminação de, neste caso, um di-glicerídeo e um éster graxo do mono-álcool (4), juntamente com a regeneração da espécie H^+ . Por processos semelhantes serão formados os mono-glicerídeos e a glicerina.

Figura 6 - Mecanismo de transesterificação de triacilgliceródeos em meio ácido.

A catálise homogênea em meio alcalino é a rota tecnológica predominante, no meio industrial, para a produção do biodiesel.²⁶ As reações de transesterificação catalisadas por álcali são muito rápidas do que as conduzidas em meio ácido^{26,77}. Além disto, o catalisador alcalino é menos corrosivo e exige menores razões molares entre o álcool e o óleo vegetal. Uma reação de catálise ácida necessita de um razão de álcool maior do que uma catálise básica.^{78,79} Uma razão molar de 30:1 foi verificada na catálise ácida de butanol para óleo de soja, enquanto que a catálise alcalina requer somente uma razão de 6:1 para obter a mesma conversão em um mesmo período de tempo.⁷⁸

Nesse sentido, muitas rotas tecnológicas têm sido demonstradas, através do uso de catalisadores como os carbonatos de sódio e potássio e alcóxidos, como metóxido, etóxido, propóxido e butóxido de sódio.^{13,77,80} Entretanto, os hidróxidos de sódio e potássio (NaOH e KOH) são mais comumente empregados por apresentarem vantagens econômicas sobre os respectivos alcóxidos.¹³

Na Figura 7 é mostrado o mecanismo largamente aceito para a transesterificação de triglicerídeos com mono-álcoois em meio alcalino.⁸¹ A espécie ativa é um alcóxido, o qual é formado pela reação do mono-álcool com a base, conforme a reação (1). Na reação uma carbonila, por ex., de um triglicerídeo, sofre um ataque nucleofílico do alcóxido, conforme a reação (2), formando um intermediário tetraédrico. A partir de um rearranjo deste intermediário (3), formam-se o éster de monoálcool e o ânion, o qual, após a desprotonação do ácido conjugado da base formado na reação (1) regenera a base de partida e produz, neste caso, um diglicerídeo (4). Reações similares irão ocorrer com os di-glicerídeos formados, produzindo mono-glicerídeos, os quais, em processos similares, formarão finalmente a glicerina.

Figura 7 - Mecanismo aceito para a transesterificação alcalina de triacilglicerídeos, onde B é a base de Brønsted.

Ainda que represente a rota tecnológica mais utilizada para a produção de biodiesel, o emprego de NaOH ou KOH exige que a matéria-prima apresente baixa acidez⁸² para evitar o consumo improdutivo de álcali e a subsequente formação de sabões. Os óleos brutos comercialmente encontrados possuem um alto índice de acidez, sendo indicado para uma reação completa na produção de biodiesel que o teor de ácidos graxos livres seja inferior a 3%.⁸² Uma desvantagem adicional dessa rota tecnológica é a formação de água no meio reacional, decorrente da pré-solubilização dos hidróxidos no álcool para a produção alcóxido correspondente, que atua como o verdadeiro catalisador da transesterificação. A presença de água favorece, inevitavelmente, a saponificação dos triglicerídeos paralelamente à sua conversão em ésteres, gerando dificuldades de purificação, formação de emulsões e perdas de rendimento.⁸³ No entanto, os catalisadores básicos tradicionais são largamente utilizados,

pois, além de serem menos agressivos aos equipamentos, apresentam atividades até 4.000 vezes superiores às verificadas para os ácidos minerais⁸⁴, porque o ânion metóxido é nucleófilo muito mais poderoso que o metanol, o que facilita o ataque ao grupo éster do triglicerídeo, resultando na formação mais rápida do biodiesel.⁸⁵ Contrário a esta relação de atividade apontada para triglicerídeos usuais, foi recentemente apontado que para transesterificação do óleo de mamona, catalisadores ácidos, como HCl, apresentam uma atividade superior à dos básicos, como o hidróxido de sódio.⁸⁶ Esta diferença provavelmente se deve ao fato do óleo de mamona possuir em sua composição cerca de 90% de ácido ricinolêico, que possui um grupo hidroxila no C-12 da cadeia.

Livre destas restrições, a catálise empregando os alcóxidos de metais alcalinos fornece rendimentos elevados em pouco tempo, mesmo se aplicados em baixas frações molares (0,5 mol%). No entanto, são comercialmente mais caros que os hidróxidos correspondentes. Por outro lado, a alcoólise conduzida com carbonatos de sódio e potássio como catalisadores, em frações de 2 a 3 mol%, também podem proporcionar bons rendimentos em ésteres metílicos segundo Schuchardt *et al.*¹³

Com relação ao agente transesterificante, o processo reacional ocorre preferencialmente com álcoois de baixa massa molecular como por exemplo, metanol, etanol, propanol, butanol e álcool amílico³⁸, mas metanol e etanol são os mais freqüentemente empregados.²⁶ Metanol é o mais utilizado devido ao seu baixo custo na maioria dos países e às suas vantagens físicas e químicas (polaridade, álcool de cadeia mais curta, reage rapidamente com o triacilglicerídeo e dissolve facilmente o catalisador básico).^{13,80} Além disso, permite a separação simultânea do glicerol.²⁶ A mesma reação usando etanol é mais complicada, pois requer um álcool anidro, bem como um óleo com baixo teor de água para levar à separação do glicerol.¹³ Vale salientar que no Brasil, atualmente, uma vantagem da rota etílica é a oferta desse álcool, de forma disseminada em todo o território nacional.

Para todos os efeitos, a transesterificação de óleos vegetais em meio alcalino corresponde a uma reação reversível cuja cinética é regida pelo princípio enunciado em 1888 pelo químico francês Henry-Louis Le Chatelier (1850-1936). Portanto, o rendimento da reação dependerá do deslocamento do equilíbrio químico em favor dos ésteres, através do emprego de um excesso estequiométrico do agente de transesterificação (álcool) e, também da otimização de outros fatores como a temperatura de reação, a concentração efetiva do catalisador e a agitação do meio reacional.²⁶ De acordo com a literatura, para que sejam obtidos rendimentos superiores a 95%, a reação de obtenção de ésteres metílicos exige uma razão molar álcool:óleo de 6:1 e uma quantidade de catalisador alcalino equivalente a 0,5-1,0% em relação à massa de óleo^{84,59}.

Atualmente tem sido realizado experimentos com misturas de catalizadores heterogêneos e homogêneos⁸⁷⁻⁸⁹, e misturas de álcoois como metanol/etanol^{90,91} nas reações de transesterificação.

Alguns autores efetuaram estudos da produção de biodiesel em metanol supercrítico^{92,93}, com o intuito de desenvolver um novo processo para transesterificação de óleos livre de catalizadores. Eles demonstraram que o pré-aquecimento a uma temperatura de 350°C e durante 240 segundos em metanol supercrítico foi suficiente para conversão do óleo de colza em ésteres metílicos. Os ésteres metílicos são os mesmos obtidos em catálise alcalina, mas com taxa de conversão maior.⁹²⁻⁹⁴ As análises cinéticas da reação em metanol supercrítico e subcrítico revelaram que a taxa de conversão do óleo em ésteres metílicos aumenta drasticamente no estado supercrítico.^{94,95} Uma hipótese para a aceleração da reação é que metanol supercrítico tenha natureza hidrofóbica com baixa constante dielétrica, dessa forma, os triacilglicerídeos a não polares podem ser solvatados pelo metanol supercrítico, formando um sistema unifásico de metanol/óleo. Além disso, metanol líquido é um solvente polar e também apresenta pontes de hidrogênio entre o OH-oxigênio e o OH-hidrogênio

formando “clusters” de metanol, dificultando o acesso do triacilglicerídeo.⁹² Então, a taxa de conversão de ésteres metílicos encontrada aumentou drasticamente em metanol supercrítico.

Outros álcoois também foram estudados para reação de transesterificação em condições supercrítica⁹⁶, porém o metanol apresentou uma reação com maior rendimento.

Assim como na transesterificação enzimática, e ao contrário da alcalina, os ácidos graxos livres presentes nos óleos e gorduras também podem ser eficientemente convertidos em ésteres na presença de metanol supercrítico.⁹⁷

A presença de água afeta negativamente o rendimento da catálise alcalina, porém estudos demonstraram que a presença de água no meio reacional afeta positivamente o rendimento da reação com metanol supercrítico.^{96,98} Outra vantagem do processo não catalítico é a pureza dos produtos após a reação de transesterificação. A purificação dos produtos é mais simples e mais ambientalmente correta comparada com a reação catalisada com ácidos ou bases. Porém, o método que utiliza metanol supercrítico requer altas temperaturas e pressões, e uma grande quantidade de álcool é necessária.⁹²⁻⁹⁴ Portanto, a aplicação deste método para a produção de biodiesel é perigoso e apresenta custos elevados, sendo que para aplicação industrial são necessárias mais investigações.

O tipo e o teor de ácidos graxos presentes no óleo vegetal têm um efeito marcante sobre a estabilidade do biodiesel. Por exemplo, a formação de depósitos por precipitação pode ocorrer em função de seu envelhecimento e/ou oxidação.⁹⁹

A rancidez oxidativa está diretamente relacionada com a presença de ésteres monoalquílicos insaturados. Trata-se da reação do oxigênio atmosférico com as duplas ligações desses ésteres, cuja reatividade aumenta com o aumento do número de insaturações na cadeia.⁴⁸ Assim, por ser relativamente insaturado, o biodiesel derivado do óleo de soja é relativamente susceptível à oxidação. Os ácidos linoleico e linolênico que, juntos,

correspondem a mais de 62,3% da composição desse óleo, apresentam, respectivamente, duas e três duplas ligações que podem reagir facilmente com o oxigênio.¹⁰⁰

Um dos meios mais comumente utilizados para se inferir sobre a susceptibilidade de um determinado óleo à oxidação é a avaliação de seu índice de iodo. O índice de iodo revela o grau de insaturação de uma determinada amostra e esse valor constitui um dos parâmetros de identidade dos óleos vegetais. Sendo assim, diferentes tipos de biodiesel apresentam índice de iodo semelhantes aos dos triglicerídeos de origem. No entanto, deve-se salientar que, quando o objetivo é avaliar a estabilidade à oxidação de um dado óleo, as informações obtidas através desse método não são adequadas, pois o índice de iodo não discrimina os compostos que estão contribuindo para o valor encontrado. Desse modo, há óleos diferentes com números de iodo semelhantes, porém, com estabilidades à oxidação consideravelmente distintas. Para se inferir previsões acerca da estabilidade à oxidação de um dado óleo é, portanto, necessário que se conheça a sua composição percentual em ácidos graxos, o que só é possível através do emprego de métodos cromatográficos de análise.

Dada a multiplicidade de matérias-primas existentes para a produção de biodiesel, é plausível dizer que somente através do conhecimento pleno das propriedades que determinam os padrões de identidade do biodiesel será possível estabelecer parâmetros de controle que garantirão a qualidade do produto a ser incorporado na matriz energética nacional.

I.4 Análises de Biodiesel

O biodiesel pode ser utilizado puro ou em misturas com o diesel convencional, em diferentes proporções. As misturas podem receber denominações de acordo com os percentuais do biodiesel adicionados à mistura, como por exemplo, B20 para misturas contendo 20% em volume deste biocombustível. O atendimento às especificações oficiais é

condição indispensável para que ésteres etílicos ou metílicos sejam classificados como biodiesel.

É muito importante conhecer as características do biodiesel a ser produzido. Para um bom funcionamento do motor é requerida uma pureza destes ésteres de no mínimo 98,8%.¹⁰¹ No Brasil, a norma ANP nº 42 de 24 de novembro de 2004 e mais recentemente ANP nº 7 de 19 de março de 2008 especificam diferentes métodos de ensaio e limites de tolerância para especificação do biodiesel, a qual esta em consonância com normas brasileiras ABNT NBR 14883 (Associação Brasileira de Normas Técnicas) – Petróleo e produtos de petróleo - e internacionais como ASTM D 4057 (American Society for Testing and Materials) – Prática para amostragem de petróleo e produtos líquidos de petróleo - e EN/ISO 5555 (Europée Normalisation/ International Organization for Standardization) – Gorduras e óleos animais e vegetais – Amostragem.

No Brasil, os parâmetros de qualidade para o biodiesel foram inicialmente pré-fixados pela Portaria ANP 255, cuja proposta foi baseada em normas já existentes na Alemanha (DIN) e nos Estados Unidos (ASTM).¹⁰² Tais características e/ou propriedades, determinantes dos padrões de identidade e de qualidade do biodiesel, incluem ponto de fulgor, teor de água e sedimentos, viscosidade, cinzas, teor de enxofre, corrosividade ao cobre, número de cetano, ponto de névoa, resíduo de carbono, índice de acidez, curva de destilação (ou a temperatura necessária para a recuperação de 90% do destilado), estabilidade à oxidação, teor de glicerina livre e total, cor e aspecto (Tabela 5).¹⁰

É importante esclarecer que a especificação define a qualidade do produto a ser utilizado puro, ou seja, sem a sua diluição com diesel de petróleo.

A relação direta da Portaria 255 da ANP com pelo menos duas especificações estrangeiras distintas tem trazido algumas dificuldades para o processo de definição de um

Tabela 5 - Especificações para o biodiesel B100 no Brasil (ANP nº 7) - Portaria 255

Característica	Unidade	Limite	Método		
			ABNT NBR	ASTM D	EN/ISO
Aspecto	-	LII	-	-	-
Massa específica a 20°C	kg/m ³	850-900	7148, 14065	1298, 4052	EN ISO 33675 EN ISO 12185
Viscosidade Cinemática a 40°C,	Mm ² /s	3,0-6,0	10441	445	EN ISO 3104
Água e sedimentos, máx.	mg/kg	500	-	6304	EN ISO 12937
Contaminação Total	mg/kg	24	-	-	EN ISO 12662
Ponto de fulgor, mín.	°C	100,0	14598	93	EN ISO 3679
Teor de éster	% massa	96,5	15342	-	EN 14103
Destilação; 90% vol. recuperados, máx.	°C	360	-	1160	-
Resíduo de carbono dos 100% destilados, máx.	% massa	0,050	-	4530	-
Cinzas sulfatadas, máx.	% massa	0,020	6294	874	EN ISO 3987
Enxofre total, máx.	mg/kg	50	-	5453	EN ISO 20846 EN ISO 20884
Sódio + Potássio, máx	mg/kg	5	15554 15555 15553 15556	-	EN 14108 EN 14109 EN 14538
Cálcio + Magnésio	mg/kg	5	15553 15556	-	EN 14538
Fósforo	mg/kg	10	15553	4951	EN 14107
Corrosividade ao cobre, 3h a 50°C, máx.	-	1	14359	130	EN ISO 2160
Número de Cetano	-	Anotar	-	613 6890	EN ISO 5165
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx.	°C	19	14747	6371	EN 116
Índice de acidez, máx.	mg KOH/g	0,50	14448	664	EN 14104
Glicerina livre, máx.	% massa	0,02	15341	6584	EN 14105 EN 14106
Glicerina total, máx.	% massa	0,25	15344	6584	EN 14105
Mono, di, triacilglicerídeos	% massa	Anotar	15342 15344	6584	EN 14105
Metanol ou Etanol, máx.	% massa	0,20	15343	-	EN 14110
Índice de lodo	g/100g	Anotar	-	-	EN 14111
Estabilidade à oxidação a 110°C, mín	h	6	-	-	EN 14112

padrão de qualidade brasileiro, adequado à nossa realidade. Uma dessas dificuldades está relacionada aos métodos preconizados como oficiais na Portaria ANP 255, uma vez que a norma alemã (DIN) é específica para ésteres metílicos do óleo de colza. Em suma, muitos dos métodos desenvolvidos para certificar o biodiesel metílico de óleo de colza não são adequados para analisar outros tipos de biodiesel, particularmente os de natureza etílica. Por exemplo, os métodos de análise por cromatografia de fase gasosa, propostos para determinar o teor de álcool, ésteres totais e de glicerol livre e ligado, não são tecnicamente adequados para analisar amostras derivadas de processos alternativos, pois, sob as condições hoje estabelecidas nas normas (programação de temperatura e métodos de análise quantitativa), não há previsão para o uso de padrões de referência apropriados (etanol e ésteres etílicos de ácidos graxos) e, dependendo da matéria-prima de origem, poderá haver sobreposição de picos ou bandas de eluição, causando interferências na avaliação quantitativa de mono, di e triacilgliceróis. Observações como estas sugerem que a validação de amostras de ésteres etílicos dificilmente será possível sob as atuais especificações internacionais, o que poderá trazer alguma dificuldade para a exportação do biodiesel nacional, particularmente para o mercado europeu.

Um esforço para conciliar os parâmetros da Portaria ANP 255 aos anseios dos produtores e da comunidade científica brasileira foi recentemente materializado através da abertura de uma nova consulta pública sobre as possíveis alterações nos pontos considerados mais polêmicos. Algumas alterações estabelecidas pela ANP em sua mais nova versão, a ANP nº 7 de 19 de março de 2008¹¹, estão voltadas para especificações de oleaginosas predominantes no Brasil e que podem ser utilizadas para produção de biodiesel, como é o caso da mamona, além de biodiesel oriundo de gordura animal. Porém, enquanto alguns dos ajustes realizados na especificação parecem apropriados, os métodos propostos para medir vários parâmetros continuam equivocados e, ao menos aparentemente, alguns limites continuam a ser propostos sem uma justificativa ou fundamentação teórica formal, baseada

em dados experimentais concretos que as justifiquem. Por isso, há a necessidade do desenvolvimento de metodologias analíticas para quantificar e qualificar o biodiesel B100 e o percentual de biodiesel nas misturas diesel:biodiesel.

Para realização de alguns ensaios (destacados na Tabela 5) é utilizado como técnica analítica a cromatografia gasosa. Por meio deste método o analista pode determinar a soma de glicerina livre e total na forma de mono, di ou triacilglicerídeos durante o processo de esterificação. Os ensaios que utilizam esta técnica são de grande importância na especificação do biodiesel.

O conteúdo de glicerina livre ou ligada no biodiesel pode indicar a qualidade do produto. Uma alta concentração de glicerina pode gerar acúmulos nos tanques de diesel que pode levar ao entupimento do injetor e formação de depósitos no bocal do injetor, pistões e válvulas.

Alguns autores estudaram diferentes métodos de análises dos mono, di e triacilglicerídeos como a Cromatografia por Permeação em Gel¹⁰³, Cromatografia por Exclusão de Tamanho¹⁰⁴, Cromatografia Líquida¹⁰⁵, Cromatografia Líquida de Alta Resolução¹⁰⁶, Espectroscopia de Infravermelho.^{107,108}

A análise da composição de ácidos graxos constitui um outro passo para a avaliação da qualidade do óleo bruto e/ou seus produtos de transformação. Para a determinação da composição, em termos de ácidos graxos, podem ser utilizados os métodos cromatográficos (cromatografia líquida e gasosa) ou ressonância magnética nuclear de hidrogênio¹⁰⁹.

A literatura científica apresenta relatos sobre o uso de espectroscopia no infravermelho (IV) para o monitoramento da transesterificação de óleos vegetais com metanol^{110,111} e etanol¹¹², determinando a taxa de conversão desta reação. Como o diesel e o biodiesel apresentam funções químicas distintas, os espectros de infravermelho destes

combustíveis contêm bandas específicas. Esta técnica pode ser usada também para quantificar o percentual de biodiesel presente em misturas biodiesel:diesel. De acordo com Knothe¹¹³, a espectroscopia de infravermelho próxima associada à Ressonância Magnética de Hidrogênio, utilizando calibração multivariada, pode ser utilizada para determinar o percentual de biodiesel em misturas com diesel. Oliveira *et al.*¹¹⁴ e Pimentel *et al.*¹⁰⁸ utilizaram IV para determinar o teor de biodiesel misturado diesel através de técnicas avançadas de Mínimos Quadrados Parciais com Rede Neural Artificial e Análise de Componentes Principais, respectivamente.

Yunus e col. (2002) conseguiram identificar a composição do produto de esterificação de óleo de palma, através de cromatografia gasosa após a derivatização com N, o-bis(trimetilsilil)trifluoroacetamida em acetato de etila, conseguindo a separação dos mono-ésteres metílicos, diésteres e triésteres.¹¹⁵

OBJETIVOS

O conhecimento dos tipos e das quantidades de mono, di e triacilglicerídeos além de glicerol livre presente nas amostras de biodiesel, é de grande importância pois as propriedades do biocombustível dependem da reação efetiva do óleo vegetal em ésteres, sem obtenção de subprodutos. Para que isso seja possível, é necessária a utilização de métodos analíticos que apresentem exatidão, sensibilidade, alta eficiência e rapidez na obtenção dos resultados. Por apresentar estas características, a Cromatografia Gasosa de Alta Resolução (HRGC) é, atualmente, um dos métodos instrumentais mais aplicados em química analítica.

As resoluções ANP nº 42 de 24 de novembro de 2004 e, mais recentemente, ANP nº 7 de 19 de março de 2008, especificam diferentes métodos de ensaio e limites de tolerância para especificação do biodiesel. Para determinação de glicerol livre e ligado são propostos métodos de análise por cromatografia de fase gasosa. Porém, estes não são tecnicamente adequados pois, sob as condições hoje estabelecidas nas normas (programação de temperatura e métodos de análise quantitativa), poderá haver sobreposição de picos ou bandas de eluição, causando interferências na avaliação quantitativa e qualitativa de mono, di e triacilgliceróis. Observações como estas sugerem que a validação de amostras de ésteres metílicos ou etílicos dificilmente será possível utilizando-se as atuais especificações.

Assim sendo, procurou-se neste trabalho explorar o potencial da Cromatografia Gasosa de Alta Resolução a Altas Temperaturas (HT-HRGC); apresentar o desenvolvimento de uma metodologia de análise instrumental; e definir os parâmetros de operação para determinação de mono, di e triacilglicerídeos do biodiesel etílico e metílico do óleo de soja, visando seu uso como combustível alternativo, além de análises nas misturas de biodiesel e diesel.

Desse modo, pretendeu-se obter resultados acadêmicos que encorajem o fortalecimento de estruturas de análises as quais visem a formação e consolidação de técnicas

analíticas de alta qualidade, como subsídio para seu futuro emprego na área de tecnologia de biocombustíveis.

Capítulo II

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

II PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

II.1 Métodos, materiais e equipamentos

II.1.1 Preparo das amostras de biodiesel

Biodiesel de óleo de soja refinado (Cargill, Mairinque, Brasil) foi produzido por transesterificação catalisada por ácido e transesterificação catalisada por base. Um resumo destes procedimentos é apresentado a seguir:

Transesterificação com catálise ácida: Aqueceu-se 25 gramas de óleo com agitação magnética moderada. Quando a temperatura atingiu 85°C foram adicionadas uma mistura contendo 25 gramas de etanol anidro (J.T.BACKER, Phillipsburg, USA) ou metano secado (J.T.BACKER, Phillipsburg, USA) e 2,5mL de ácido sulfúrico (MALLINCKROUDT, Xalostoc, México). A mistura reacional foi mantida durante 1 hora, sempre a 85°C e com agitação constante. Em seguida a mistura foi transferida para um funil de separação e deixou-se decantar durante 36 horas. A mistura reacional foi, posteriormente, lavada a frio com porções de 25mL de água destilada até pH 7,00. Após a solução ser lavada aquecida brandamente para eliminação de água e álcool residual. Esta transesterificação foi realizada segundo uma adaptação do método descrito por Mittelbach³⁵.

Transesterificação com catálise básica: Aqueceu-se, com agitação magnética moderada (agitador magnético, FANEM, São Paulo, Brasil), 20mL de óleo vegetal. Quando a temperatura atingiu 60°C foram adicionados a 8mL de solução 2% de NaOH (MALLINCKROUDT, Xalostoc, México) (relação a massa do óleo) em etanol anidro ou metanol secado. A mistura foi mantida durante 30 minutos, sempre a 60°C e com agitação constante. Em seguida a mistura foi transferida para um funil de separação, onde observou-se a formação de duas fases; deixou-se decantar durante 24 horas. Logo após as 24 horas retirou-

se a parte inferior (fase inorgânica), composta de glicerol, sabões, excesso de base e álcool, mais densa e mais escura, e lavou-se a parte superior (fase orgânica), menos densa e mais clara, contendo ésteres com água acidificada (0,05M ácido acético (MALLINCKRODT, Xalostoc, México)) quente (aproximadamente 70°C). Lavou-se a solução com um volume de água acidificada de aproximadamente três vezes o volume de óleo inicial utilizado. Verificou-se o pH da solução com papel indicador (MERK, Darmstadt, Alemanha) e ajustou-se para 7.00 com água destilada quente (aproximadamente 70°C). Após a solução ser lavada, aqueceu-se brandamente para eliminação de água e álcool residual (até que a solução fique clara). Esta transesterificação foi realizada segundo uma adaptação do método descrito por Christie.¹¹⁶

A ocorrência da reação foi monitorada através da mudança de cor da mistura reacional e o tempo foi baseado em dados da literatura.¹¹⁷ A fase superior foi submetida a lavagens aquosas a quente de ácido para retirada das impurezas.⁵⁶

A ausência do catalisador básico no biodiesel foi confirmada através da medida do pH da última água de lavagem, a qual deve estar neutra.

O óleo de soja utilizado para realização da reação de transesterificação foi o óleo de soja refinado. O emprego de óleo de soja refinado elimina o efeito causado pelos componentes não glicerídicos, presentes nos óleos vegetais não refinados, sobre o rendimento da reação de transesterificação.⁴⁹

Foi observado por alguns autores¹¹⁸ que as condições ótimas para a transesterificação de óleo de fritura usado foram relação molar álcool/óleo de 6/1, quantidade de catalisador NaOH igual a 1% em relação à massa de óleo, temperatura de 55°C, velocidade de agitação de 40 rpm e tempo de reação de 60 min.

O álcool utilizado foi o etanol isento de água (secado) ou metanol anidro em excesso devido ao caráter reversível da reação de transesterificação.^{13,119,120}

Quanto ao tempo reacional, como indicam algumas pesquisas, a reação de transesterificação básica é muito rápida, pois a conversão de ésteres etílicos é próxima do valor máximo com apenas 5-10 min de reação, estabiliza no valor máximo após 20-30 min e alguns autores indicam que no equilíbrio existem diacilglicerídeos e monoacilglicerídeos com concentração de 2 e 4%, respectivamente.²² O fato do óleo não apresentar ácidos graxos livres e ser isento de umidade favoreceu a formação rápida dos ésteres. Além disso, observou-se que no momento da ocorrência da reação há uma brusca mudança na cor da mistura, sendo esta escurecida e logo após retornando à coloração inicial. Normalmente a alcoólise alcalina de óleos vegetais é conduzida a temperatura próxima do ponto de ebulição do álcool e a temperatura está correlacionada com o tempo de reação. Porém, alguns autores afirmam que temperatura de reação acima de 60 °C deve ser evitada, pois esta tende a acelerar a saponificação dos glicerídeos pelo catalisador alcalino antes da completa alcoólise.²² Logo, a temperatura de aproximadamente 60 °C foi adotada de modo a se obter uma conversão satisfatória de ésteres, não ultrapassando a temperatura do ponto de ebulição do álcool.

Realizou-se as análises cromatográficas de óleo de soja na concentração de 2,0mg/ml em n-hexano (MERK, Darmstadt, Alemanha). Também foi realizada a análise dos produtos da transesterificação metílicas e etílicas com catálise ácida e catálise básica na concentração 20mg/mL em n-hexano. Para as análises utilizou-se um Cromatógrafo a Gás Shimadzu modelo GC-2010 (SHIMADZU, Kyoto, Japão) equipado com um detector de ionização de chama FID a 380°C e um injetor “split” a 360°C. Utilizou-se um volume de injeção de 1µL para uma razão de “split” de 1:30. Utilizou-se N₂ como gás auxiliar e hidrogênio como gás de arraste a uma velocidade linear média de 60 cm/s. Utilizou-se colunas apolares NST-5-HT (5%fenil, 95%metilpolisiloxano) com dimensões (10m X 0,25 mmd.i. X 0,08µm), mantendo-se a temperatura do forno isotérmica a 350°C.

Todas as análises foram realizadas em triplicata e calculado o valor da média das medidas e o desvio padrão.

Devido às observações iniciais de alteração de estado físico, coloração, menor tempo²², menor custo para o preparo, maior rendimento¹²⁰ e por meio dos resultados cromatográficos obtidos, indicando a qualidade do produto, a catálise básica foi o procedimento explorado neste trabalho.

II.1.2 Modificações na Metodologia ASTM 6584

Com o objetivo de aperfeiçoar a metodologia de análise de glicerol livre, mono, di e triacilglicerídeos, modificações foram realizadas no método normalizado pela ANP nº 42 para este tipo de análise.

Amostras foram preparadas com agente silanizante e sem o agente silanizante, afim de avaliar-se sua importância nesta análise. A seguir descreve-se detalhes da silanização empregada.

Preparo da solução silanizante: As amostras de óleo de soja e dos produtos das transesterificações (biodiesel) foram preparadas adicionando-se 37,5µL de MSTFA (N-methyl-N-trimethylsilyltrifluoroacetamide) (MACHEREY-NAGEL, Easton, USA) a 41,45µL de amostra e mantidos durante 15 a 20 minutos a temperatura ambiente. Logo após foram adicionados 3mL de n-hexano, e seguiu-se para a análise cromatográfica. Para as amostras de metanol, etanol e n-hexano adicionou-se 37,5µL de MSTFA a 3mL do metanol, etanol ou n-hexano e seguiu-se para a análise cromatográfica. As soluções não silanizadas foram preparadas adicionando-se 3 mL de n-hexano a 45µL de amostra.

Foram preparadas também soluções das amostras de óleo de soja e de uma suposta mistura de mono, di e triacilglicerídeos na concentração de 2,0 mg/mL e soluções das amostras de biodiesel na concentração 1,0mg/mL.

O biodiesel metílico e etílico de soja utilizado foi o produzido neste trabalho por meio da reação de transesterificação catalisada por base.

A análise de mono, di e triacilglicerídeos por HRGC foi utilizada para verificar a conversão final do óleo em ésteres. As análises do biodiesel puro (B100) foram realizadas de acordo com as normas da American Society of Testing and Materials (ASTM) e Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) indicadas pela Resolução nº 42 da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). Modificações foram testadas nesta norma para obtenção de resultados mais eficientes.

Para obtenção dos cromatogramas, utilizou-se um cromatógrafo a Gás Shimadzu modelo GC-2010 equipado com um detector de ionização de chama FID a 380°C e um injetor a 360°C. As injeções foram realizadas por introdução mecânica e o volume de injeção correspondeu a 1 microlitro. Utilizou-se N₂ como gás auxiliar e hidrogênio como gás de arraste a uma velocidade linear média de 27,8 cm/s. Utilizou-se coluna apolar NST-5-HT (5%fenil, 95%metilpolisiloxano) com dimensões (10m X 0,25 mmd.i. X 0,08µm) e realizou-se a diferentes programações de temperatura e modos de injeção com o objetivo de obter os melhores parâmetros para as análises cromatográficas requeridas. Estas estão indicadas juntamente com seus respectivos resultados obtidos no próximo capítulo. Todas as análises foram realizadas em triplicata.

Determinou-se a repetibilidade para a análise cromatográfica de mono, di e triacilglicerídeos por HT-HRGC em coluna apolar, realizando por 5 vezes a análise cromatográfica do óleo de soja nas condições cromatográficas descritas acima.

A identificação dos picos foi feita com base na comparação com tempo de retenção de padrões da literatura^{41,44-47,26,109,121}, e a quantificação por normalização de área.

II.1.3 Aplicação da Metodologia modificada

Foram preparadas soluções na concentração de 2,0 mg/mL em n-hexano das seguintes amostras: óleo de soja, biodiesel metílico e etílico de soja, biodiesel metílico de

óleo de milho e biodiesel comercial de agropalma e gordura animal. Foram preparadas também soluções de misturas biodiesel e diesel D (SHELL, Rio de Janeiro, Brasil), sendo as percentagens de incorporação de biodiesel de 2 (B2), 5 (B5), 10 (B10) e 50 (B50) em volume.

As injeções foram realizadas por introdução mecânica e o volume de injeção correspondeu a 1 microlitro.

Para comprovar a eficiência do método de análise proposto para modificações da norma ASTM 6584 foram realizadas análises das amostras de biodiesel B100 e das misturas diesel/biodiesel descritas acima. O equipamento utilizado foi um cromatógrafo Shimadzu modelo GC20-10 equipado com um detector FID a 380°C e um injetor “splitless” a 360°C. As injeções foram realizadas por introdução mecânica e o volume de injeção correspondeu a 1 microlitro para um tempo de equilíbrio “splitless” de 1 min e uma razão de “split” de 1:10. Utilizou-se N₂ como gás auxiliar e hidrogênio como gás de arraste a uma velocidade linear média de 28,1 cm/s. Utilizou-se coluna apolar NST-5-HT (5%fenil, 95%metilpolisiloxano) com dimensões (10m X 0,25 mm d.i. X 0,08µm) e realizou-se a programação de temperatura descrita na Tabela 6 com tempo total de análise igual a 57,57 minutos.

Tabela 6 - Programação de temperatura da coluna cromatográfica

Programação de Temperatura da coluna		
Temperatura Inicial	150°C	Permanência de 10 min.
Rampa 1	10°C/min até 200°C	Permanência de 5 min.
Rampa 2	7°C/min até 260°C	
Rampa 3	5°C/min até 297°C	Permanência de 2 min.
Rampa 4	5°C/min até 370°C	Permanência de 5 min.

Todas as análises foram realizadas em triplicata e informado o valor da média das medidas e o desvio padrão.

Capítulo III

RESULTADOS OBTIDOS E DISCUSSÃO

III RESULTADOS OBTIDOS E DISCUSSÃO

III.1 Análise das amostras de biodiesel

Os rendimentos das reações de transesterificação estão representados na Tabela 7.

O biodiesel necessita de algumas características técnicas que podem ser consideradas imprescindíveis: a reação de transesterificação deve ser completa, acarretando ausência total de ácidos graxos remanescentes, monoalilglicerídeos, dialilglicerídeos ou triacilglicerídeos e o biocombustível deve ser de alta pureza, não contendo senão traços de glicerina, de catalisador residual, ou de álcool excedente da reação.¹⁰⁹

Portanto, a presença de triacilglicerídeos no produto transesterificado é uma das maneiras de indicar a ineficiência da reação. Por meio de monitoramento cromatográfico das amostras obtidas foi possível confirmar a presença dos triacilglicerídeos nos produtos de transesterificação ácida metílica e etílica.

Segundo dados da literatura^{109,26}, cerca de 99% dos triacilglicerídeos presentes no óleo de soja comercial tem uma composição média centrada em cinco ácidos graxos principais:

Tabela 7 - Rendimentos das reações de transesterificação do óleo de soja catalisadas por ácido ou base com metanol ou etanol

Catalisador	Álcool	Rendimento (%)
ácido	etanol	60
ácido	metanol	56
básico	etanol	93
básico	metanol	98

palmítico (15:0), esteárico (18:0), oléico (18:1), linoléico (18:2) e linolênico (18:3) (Tabela 8). Segundo dados da literatura^{109,26}, cerca de 99% dos triacilglicerídeos presentes no óleo de soja comercial tem uma composição média centrada em cinco ácidos graxos principais: palmítico (15:0), esteárico (18:0), oléico (18:1), linoléico (18:2) e linolênico (18:3) (Tabela 8). Estes ácidos graxos, cuja proporção relativa é mantida constante após a reação de transesterificação, compõem mais de 95% do teor de ácidos graxos do óleo e tal característica é relativamente constante para a grande maioria dos óleos comerciais disponíveis no mercado.

Além disso, Os ácidos graxos saturados organizam-se com facilidade em cristais e como as atrações de van der Waals são fortes, eles possuem ponto de fusão relativamente

Tabela 8 - Composição de ácidos graxos do óleo de soja.²⁶

Ácidos Graxos	Concentração (%)
láurico	0,1 (máx.)
mirístico	0,2 (máx.)
palmítico	9,9-12,2
palmitoleico	traços – 0,2
esteárico	3-5,4
oleico	17,7-26
linoleico	49,7-56,9
linolênico	5,5-9,5
araquídico	0,2-0,5
gadolêico	0,1-0,3
behênico	0,3-0,7
erúcico	0,3 (máx.)
lignocérico	0,4 (máx.)

elevados. Os pontos de fusão aumentam com o aumento do peso molecular. A configuração cis da ligação dupla de um ácido graxo insaturado impõe uma curva rígida à cadeia de carbono que interfere com a organização cristalina, causando a redução da atração de van der Waals, entre as moléculas. Conseqüentemente, ácidos graxos insaturados possuem pontos de fusão mais baixos.⁴¹

Portanto, foi possível identificar por HRGC os triacilglicerídeos presentes no óleo de soja baseado em dados pré estabelecidos na literatura.^{26, 41,44-47,109,121}

A Figura 8, mostra um cromatograma típico o qual ilustra a distribuição de triacilglicerídeos (TAGs) em óleo de soja. Observa-se a presença destes triacilglicerídeos no produto de transesterificação ácida do óleo (Figuras 9 e 10), e sua ausência na básica (Figuras 11 e 12).

Figura 8 - Cromatograma do óleo de soja com ênfase nos TAGs – Triacilglicerídeos.

T₅₀ são os triacilglicerídeos com 50 átomos de carbono (excluindo os carbonos da cadeia de glicerol), T₅₂ são os triacilglicerídeos com 52 átomos de carbono na cadeia, T₅₄ triacilglicerídeos com 54 átomos de carbono na cadeia e T₅₆ triacilglicerídeos com 56 átomos de carbono na cadeia.

Figura 9 - Cromatograma do biodiesel de óleo de soja via transesterificação ácida com etanol.

Figura 10 - Cromatograma do biodiesel de óleo de soja via transesterificação ácida com metanol.

Figura 11 - Cromatograma do biodiesel de óleo de soja via transesterificação básica com etanol.

Figura 12 - Cromatograma do biodiesel de óleo de soja via transesterificação básica com metanol.

A taxa de conversão do óleo neutro de soja em ésteres etílicos ou metílicos depende diretamente da maneira que a reação de transesterificação é conduzida, bem como das condições do processo. Assim, o curso da transesterificação é influenciado por vários fatores que incluem o tipo de catalisador (alcalino ou ácido), razão molar álcool/ óleo vegetal, temperatura, pureza dos reagentes e o teor de ácidos graxos livres, os quais têm influência no curso da transesterificação.¹³ Neste trabalho, o processo de catálise básica metílica foi adotado tendo em vista os resultados das análises cromatográficas que indicaram a ausência de triacilglicerídeos além de melhores rendimento que a catálise ácida.

Freedman e colaboradores⁵⁸ já tinham demonstrado que a alcoólise com metanol é tecnicamente mais viável do que a alcoólise com etanol, particularmente se esse corresponde ao etanol hidratado, cujo teor em água (4-6%) retarda a reação.

Os valores dos coeficientes de variação, listados na Tabela 9, indicam que o processo de análise cromatográfica adotado para análise de triacilglicerídeos em coluna apolar apresenta alta repetibilidade. As percentagens dos triacilglicerídeos presentes no óleo de soja foram obtidas por normalização da área.¹²²

Tabela 9 - Coeficiente de variação (CV) para a composição triacilglicerídica do óleo de soja

Triacilglicerídeo	CV (%)
T ₅₀	2,2
T ₅₂	0,6
T ₅₄	0,7
T ₅₆	2,2

III.2 Modificações na Metodologia ASTM 6584

III.2.1 Análise do modo de introdução de amostra

Detergente, surfactante e tensoativo são palavras sinônimas utilizadas para descrever substâncias que podem diminuir a tensão interfacial de um sistema.¹²³ Estas moléculas são anfífilas, isto é, apresentam uma parte apolar (lipofílica) e outra polar (hidrofílica). A parte polar pode ser catiônica (como um sal quaternário de amônio), aniônica (como um grupo sulfônico) ou ainda não iônica (como um grupo álcool). Em geral, a partir de certa concentração, as moléculas de surfactante formam agregados denominados de micelas, que são gotículas de óleo envoltas por um filme de surfactante, o qual gera uma “capa” polar ou hidrofílica ao redor das gotículas de óleo. A desestabilização da emulsão causada pela presença da solução salina ocorre devido aos íons desta solução competirem pela água de hidratação da cabeça polar do surfactante, o que desestabiliza energeticamente a emulsão, favorecendo a coalescência da fase de óleo dispersa. A adição de um eletrólito diminui a solubilidade de sabões em soluções aquosas; este fenômeno é comumente conhecido como “salting-out”.¹²⁴ Na produção de biodiesel, substâncias como sais de ácidos graxos (sabões), mono e diacilglicerídeos e fosfolipídeos podem atuar como surfactantes, o que resulta em problemas como o maior tempo de espera para a separação de fases. Por isso é muito importante a determinação de mono, di e triacilglicerídeos presentes nas amostras de biodiesel.

A simultânea determinação de glicerol, monoacilglicerídeos, diacilglicerídeos e triacilglicerídeos por GC foi estudado por alguns autores.¹²⁵ Eles utilizaram para tais análises colunas 5% fenil-metilpolisiloxano de 10 m de comprimento com 0.1 µm de espessura do filme com 0.25 mm e 0.32 mm de diâmetro interno, e injeção on-column. A maior diferença

das análises realizadas por estes autores e a metodologia ASTM 6584 é a baixa programação de temperatura inicial da coluna e a adição dos padrões internos 1,2,4 – butanetriol para análises de glicerol livre e tricaprin para análise de acilgliceróis.

A ASTM D 6584 e a EN 14105 usam alta temperatura e colunas capilares para determinação de glicerina livre e ligada (mono, di e triacilglicerídeos). ASTM D 6584 especifica o uso de uma coluna 5% metil-polissiloxano de 10 a 15 metros de comprimento com 0,32 mm de diâmetro interno e 0,1 µm de espessura do filme. As programações de temperatura são similares para os dois métodos. Ambos métodos usam injetor on-column.

Segundo o método ASTM 6584 a análise cromatográfica do biodiesel B100 segue a programação de temperatura apresentada na tabela 10. O cromatogramas dos padrões obtidos utilizando esta metodologia está indicados na Figura 13¹⁰. A sequência de eluição dos compostos analisados é: glicerol (derivatizado), padrão interno butanetriol, ésteres metílicos, monoacilglicerídeos (derivatizados), padrão interno tricaprin, diacilglicerídeos (derivatizados) e finalmente triacilglicerídeos.

Tabela 10 - Programação de Temperatura da Coluna, segundo método ASTM 6584 e ANP nº 42

Programação de Temperatura da coluna		
Temperatura Inicial	50°C	Permanência de 1 min.
Rampa 1	15°C/min até 180°C	
Rampa 2	7°C/min até 230°C	
Rampa 3	30°C/min até 380°C	Permanência de 10 min.

Figura 13 - Cromatograma dos padrões – ASTM.¹⁰

Na forma de introdução de amostra na coluna denominada Injeção com Divisão (“split injection”) um grande volume é introduzido em um fluxo elevado de gás de arraste e, após evaporação, a mistura é dividida em duas porções (usualmente diferentes) das quais a menor é injetada na coluna. Em alguns casos, a amostra é uma solução diluída. Neste caso, usualmente a amostra é introduzida sem Divisão (“splitless”), a despeito da sobrecarga que irá produzir na coluna. Tanto no método de injeção com divisão de fluxo (“split”) quanto naquele sem divisão (“splitless”) a amostra é vaporizada em uma superfície quente e então transferida para a coluna pelo gás de arraste. Uma injeção na qual a amostra condensada é colocada diretamente dentro da coluna não aquecida, e lá dissolver-se na fase líquida, é denominada Injeção na Coluna (“on-column injection”).¹²²No método de injeção on-column para colunas capilares de reduzido diâmetro interno é requerido o uso de uma pré-coluna com diâmetro

interno maior (aproximadamente 0,53 mm), para que o excesso de amostra introduzido não sobrecarregue a coluna analítica, sendo isto uma desvantagem do método. Por isso os métodos de introdução de amostras “split” e “splitless” foram testados neste trabalho com o objetivo de obter uma metodologia de análise mais vantajosa.

A Figura 14 mostra um cromatograma típico de biodiesel metílico utilizando injeção do tipo “split”, enquanto que a figura 15 ilustra a obtenção de cromatograma da mesma amostra utilizando com injeção “splitless”. Em ambas as amostras foram derivatizadas com MSTFA.

Figura 14 - Cromatograma do biodiesel metílico de soja + MSTFA. Modo de introdução de amostra: “Split” com razão de 1:10.

Figura 15 - Cromatograma do biodiesel metílico de soja + MSTFA. Modo de introdução de amostra: “Splitless” tempo de equilíbrio de 1 min e uma razão de “split” de 1:10.

Conclui-se, por meio da resolução dos cromatogramas obtidos, que o modo de introdução de amostras “splitless” apresentou melhores resultados, ou seja, componentes minoritários presentes nas amostras podem ser melhor identificados, quando comparado com o modo de introdução “split”. Portanto, “splitless” será utilizado neste trabalho na metodologia de análise de biodiesel.

III.2.2 Análise do reagente silanizante

O termo derivatização refere-se, em cromatografia, à transformação de um composto químico em outro com o intuito de obter-se uma análise mais rápida, conveniente ou mais exata. Esta melhora pode ser obtida tanto na etapa de preparo da amostra quanto na de análise. O novo composto formado geralmente uma ou mais das seguintes vantagens em relação ao composto de partida: mais fácil de ser extraído ou cromatografado; medido com maior sensibilidade ou exatidão; ou mais facilmente separado de interferentes.¹²²

Uma das maiores limitações da cromatografia gasosa pode ser contornada através da derivatização: a elevada polaridade, baixa volatilidade e/ou estabilidade térmica de vários compostos. Assim, muitas moléculas excluídas da análise por cromatografia gasosa quando no estado “livre” podem ser adequadamente analisadas na forma de um derivado. Compostos contendo massa molecular elevada e grupos polifuncionais não são, usualmente, adequados à análise direta por cromatografia gasosa. Em geral, esses grupos funcionais tornam um composto bastante polar e reduzem sua volatilidade tornando o tempo de retenção demasiadamente longo. Em casos extremos, o composto não é eluído da coluna.¹²² Um exemplo marcante é a análise de ácidos carboxílicos, os quais apresentam elevada polaridade e moderada solubilidade em água, dificultando a obtenção de bons resultados quantitativos.¹²⁶

Vários autores utilizaram a silanização para análise de ácidos graxos e acilglicerídeos^{127,127-129} Apesar da derivatização ser uma reação que pode viabilizar uma análise, é também uma potencial fonte de erros se não realizadas de forma adequada. Vários aspectos são importantes, incluindo pureza dos reagentes e solventes, estabilidade dos derivados formados, tempos de reação, etc.

A silanização é um tipo de derivatização. A silanização estabelece ligações com os grupos hidroxilas formando uma malha com radicais não polares. A reação de silanização envolve duas etapas distintas: inicialmente ocorre a hidrólise do grupo Si-O-CH₃ do agente de acoplamento e, em seguida, a reação de condensação de SiOH com radicais OH da molécula.

Os resultados obtidos para análise da presença do reagente silanizante, tanto para a análise de mono, di e triacilglicerídeos em amostras de óleo de soja (Figuras 16 e 17), como para a análise de ésteres, mono, di e triacilglicerídeos em amostras de biodiesel (Figuras 18 e 19) foram semelhante em ambas as amostras derivatizadas (Figuras 16 e 18) e não derivatizadas com MSTFA (Figuras 17 e 19). Essas análises seguiram as mesmas condições de temperatura da coluna indicada na Tabela 9, com modo de introdução de amostra

“splitless” com razão de “split” 1:10. A identificação das regiões cromatográficas foi baseado em dados da literatura.¹⁰

Figura 16 - Cromatograma do óleo de soja + MSTFA. MAGs (monoacilglicerídeos), DAGs (diacilglicerídeos) e TAGs (Triacilglicerídeos).

Figura 17 - Cromatograma do óleo de soja. MAGs (monoacilglicerídeos), DAGs (diacilglicerídeos) e TAGs (Triacilglicerídeos).

Figura 18 - Cromatograma do biodiesel metílico de soja + MSTFA. MAGs (monoacilglicerídeos), DAGs (diacilglicerídeos) e TAGs (Triacilglicerídeos).

Figura 19 - Cromatograma do biodiesel metílico de soja. MAGs (monoacilglicerídeos), DAGs (diacilglicerídeos) e TAGs (Triacilglicerídeos).

No caso das análises do biodiesel, a amostra já é derivatizada, ou seja, ocorre esterificação dos ácidos graxos das moléculas de triacilglicerídeos e ácidos graxos livres. Portanto, não é necessária a etapa de silanização. Para análises de mono, di e triacilglicerídeos, nenhuma alteração no tempo de análise foi notada nos cromatogramas obtidos. A utilização de colunas de diâmetro reduzido favorece a alta temperatura, facilitando a eluição de compostos de maior massa molecular, como é o caso dos mono, di e triacilglicerídeos, indicando também que não existe a necessidade de silanização das amostras.

Conclui-se, assim, por meio dos resultados obtidos que a diferença entre os cromatogramas das amostras silanizadas e não silanizadas é irrelevante; portanto pode-se utilizar as amostras não silanizadas com ótimos resultados de análise, otimizando-se assim os custos com a compra dos reagentes, evitando a interferência nos compostos a serem analisados e reduzindo o tempo de preparo das amostras além de diminuir os riscos da utilização de reagentes de alto risco para a saúde.

III.2.3 Estudo da programação de temperatura ideal

A primeira análise dos produtos de transesterificação usando cromatografia gasosa capilar para quantificação de ésteres metílicos de óleo de soja e mono, di e triacilglicerídeos foi relatado por Freedman.¹¹⁹ Ele utilizou uma coluna capilar de sílica fundida 100% dimetilpolissiloxano de 1,8 metros de comprimento com 0.32 mm de diâmetro interno. Similares quantificações de acilgliceróis foram relatados por outros autores.¹³⁰ A principal diferença nos trabalhos publicados está nas especificações das colunas, ambas com 5% fenilmetilpolissiloxano e nas programações de temperatura.

Zhou e Boocock fizeram análises dos produtos de transesterificação do óleo de soja utilizando a metodologia indicada pela ASTM 6584 para análise de glicerina total, porém somente monoglicerídeos estavam presentes nas suas amostras na concentração de 0,27% em

peso.¹³¹ Porém, para análise de glicerina livre e ésteres, eles utilizaram outra metodologia. Isto indica a necessidade de separação das análises de glicerina livre e ligada em dois métodos distintos.

Observando-se a ineficiência das separações cromatográficas obtidas em relação a programação de temperatura da coluna, principalmente no que diz respeito a separações dos triacilglicerídeos (Figura 16), várias rampas foram testadas, obtendo-se como uma melhor programação para a análise simultânea de ésteres, mono, di e triacilglicerídeos a programação indicada na Tabela 11.

Observou-se também que a quantidade de amostra injetada poderia ser reduzida (Figuras 15, 16 e 17), visto a alta sensibilidade da técnica analítica HRGC. Portanto as concentrações utilizadas foram de 2,0mg/mL para as soluções das amostras de óleo de soja e de 1,0mg/mL para as soluções das amostras de biodiesel.

Tabela 11 - Programação de temperatura para análise de ésteres, mono, di e triacilglicerídeos

Programação de Temperatura da coluna		
Temperatura Inicial	50°C	Permanência de 1 min.
Rampa 1	11°C/min até 140°C	Permanência de 10 min.
Rampa 2	5°C/min até 230°C	
Rampa 3	30°C/min até 297°C	Permanência de 2 min.
Rampa 4	5°C/min até 380°C	Permanência de 5 min.

O cromatograma do óleo de soja foi obtido.

Figura 20 - Cromatograma do óleo de soja. MAGs (monoacilglicerídeos), DAGs (diacilglicerídeos) e TAGs (Triacilglicerídeos).

Novas programações de temperatura foram testadas com o objetivo de obter-se uma programação satisfatória para análise apenas de mono, di e triacilglicerídeos para o biodiesel de óleo de soja; a melhor programação de temperatura obtida é indicada na tabela 12.

As Figuras 21, 22 e 23 ilustram cromatogramas de diferentes amostras contendo mono, di e triacilglicerídeos empregando as condições descritas na Tabela 12.

Tabela 12 - Programação de temperatura otimizada para análise de mono, di e triacilglicerídeos

Programação de Temperatura da coluna		
Temperatura Inicial	150°C	Permanência de 10 min.
Rampa 1	10°C/min até 200°C	Permanência de 5 min.
Rampa 2	7°C/min até 260°C	
Rampa 3	5°C/min até 297°C	Permanência de 2 min.
Rampa 4	5°C/min até 370°C	Permanência de 5 min.

Figura 21 - Cromatograma de mistura contendo monoacilglicerídeos, diacilglicerídeos e triacilglicerídeos.

Figura 22 - Cromatograma do óleo de soja.

Figura 23 - Cromatograma do biodiesel metílico de soja. FAMES (Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos).

Determinou-se a repetibilidade para a análise cromatográfica de mono, di e triacilglicerídeos por HT-HRGC em coluna apolar, realizando por 5 vezes a análise cromatográfica do óleo de soja e de uma mistura de mono, di e triacilglicerídeos, nas condições cromatográficas citadas acima.

A identificação dos picos foi feita com base na comparação com tempo de retenção de padrões da literatura^{26,41,44-47,109,121,132}, e a quantificação por normalização de área.¹²²

A alta resolução indicou que o processo de análise cromatográfica adotado para análise de mono, di e triacilglicerídeos em coluna apolar apresenta alta repetibilidade.

III.3 Aplicação da Metodologia modificada

A metodologia desenvolvida neste trabalho para modificação da norma ASTM 6584 da ANP nº 42 mostrou-se eficiente para análises de mono, di e triacilglicerídeos, visto sua alta resolução nas análises das amostras selecionadas. Esta metodologia foi aplicada com sucesso para análises de biodíeseis de soja com catálise básica e etanol, para análises de biodiesel de milho e misturas de biodiesel/diesel (Figuras 24 a 30).

Figura 24 - Cromatograma do biodiesel etílico de soja. FAEES (Ésteres Etílicos de Ácidos Graxos).

Figura 25 - Cromatograma do óleo de milho.

Figura 26 - Cromatograma do biodiesel metílico de óleo de milho.

Figura 27 - Cromatograma da mistura biodiesel/diesel B2.

Figura 28 - Cromatograma da mistura biodiesel/diesel B5.

Figura 29 - Cromatograma da mistura biodiesel/diesel B10.

Figura 30 - Cromatograma da mistura biodiesel/diesel B50.

Ótimos resultados foram encontrados neste trabalho, demonstrando que seu objetivo, ou seja, a otimização de metodologia analítica para determinação de óleos e seus derivados, foi atingida.

Capítulo IV

CONCLUSÕES

IV CONCLUSÕES

Um grande número de estudos sobre reações de transesterificação com diferentes óleos vegetais pode ser encontrado na literatura¹³³⁻¹³⁵, porém, poucos esforços têm sido feitos no sentido de identificar subprodutos como mono, di e triacilglicerídeos nas amostras de biodiesel.

Os resultados das análises utilizando a metodologia indicada pela ANP nº 42, e mais recentemente, ANP nº 7, indicaram que há a necessidade de aprimorar os métodos de controle de qualidade do biodiesel, no que diz respeito a análises de mono, di e triacilglicerídeos.

Com a alta resolução obtida na análise dos subprodutos da reação de transesterificação, observou-se que a metodologia proposta é altamente eficiente; a qualidade da análise é melhorada quando utiliza-se métodos separados para análise de glicerina livre e glicerina ligada.

Os resultados obtidos neste trabalho permitem assim concluir que a técnica HRGC empregando o método proposto correspondem a uma excelente alternativa para realizar a determinação de mono, di e triacilglicerídeos em controle de qualidade em biodiesel metílico e etílico do óleo de soja e milho, e em diferentes misturas biodiesel/diesel, visto ser capaz de detectar baixos níveis de subprodutos nas amostras.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

É importante para a comunidade científica o desenvolvimento de trabalhos na área de biocombustíveis. Um exemplo a ser estudado é o uso da transesterificação utilizando fluidos supercríticos. Também é de fundamental interesse o estudo da produção de biocombustíveis com fluídos subcrítico e através do uso de solventes orgânicos pressurizados (ASE, accelerated solvent extraction).

Além disso, o desenvolvimento de metodologias de análises simultâneas de ésteres, glicerol livre e glicerol ligado, e de acilglicerídeos podem ser trabalhadas e melhoradas com o uso de cromatografia multidimensional.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. PETERSON, C. L.; HUSTRULID, T. Carbon cycle for rapeseed oil biodiesel fuels. **Biomass and Bioenergy**, v. 14, p. 91-101, 1998.
2. SHAY, E. G. Diesel fuel from vegetable oils: status and opportunities. **Biomass and Bioenergy**, v. 4, p. 227-242, 1993.
3. GATEAU, P.; GUIBET, J. C.; HILLION, G.; STERN, R. Utilisation des huiles végétales et de leurs produits de transestérification comme carburants diesel use of vegetable oils and their transesterification products as diesel fuels. **Revue L'Institut Français du Pétrole**, v. 40, p. 509, 1985.
4. GOLDEMBERG, J.; COELHO, S. T.; PLÍNIO, M. N.; LUCOND, O. Ethanol learning curve: the brazilian experience. **Biomass and Bioenergy**, v. 26, p. 301-304, 2004.
5. VIGLIANO, R. Combustível socialmente correto. **Brasil Energia**, v. 274, p. 54-55, 2003.
6. ABREU, F. R.; LIMA, D. G.; HAMÚ, E. H.; WOLF, C.; SUAREZ, P. A. Z. Utilization of metal complexes as catalysts in the transesterification of brasilian vegetable oils with different alcohols. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 209, p. 29-33, 2004.
7. MACEDO, C. C. S.; ABREU, F. R.; TAVARES, A. P.; ALVES, M. B.; ZARA, L. F.; RUBIM J. C.; SUAREZ, P. A. Z. New heterogeneous metal-oxides based catalyst for vegetable oil trans-esterification. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v.17, n. 7, p. 1291-1296, 2006.
8. RAMOS, L. P.; WILHELM, H. M. Current status of biodiesel development in Brazil. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 123, n. 3, p. 807-819, 2005.
9. SUAREZ, P. A. Z.; MENEGHETTI, S. M. P. 70º aniversário do biodiesel em 2007: evolução histórica e situação atual no Brasil. **Química Nova**, v. 30, n. 8, p. 2068-2071, 2007.
10. AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS (ANP). Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/doc/legislacao/2007.pdf>>. Acesso em: 20 dez. 2007.

11.AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS (ANP). Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/doc/legislacao/2008.pdf>>. Acesso em: 04 maio 2008.

12.PETROBRAS. Poluição gerada pelos motores diesel . Disponível em: <<http://www.petrobras.gov.br>>. Acesso em: 20 dez. 2007.

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

14.ZAGONEL, G. F.; RAMOS, L. P. Produção de biocombustível alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleos vegetais. **Revista de Química Industrial**, v. 717, p. 17-26, 2001.

15.ANASTOPOULOS, G.; LOIS, E.; KARONIS, D.; KALLIGEROS, S.; ZANNIKOS, F. Impact of oxygen and nitrogen compounds on the lubrication properties of low sulfur diesel fuel. **Energy**, v. 30, p. 415-426, 2005.

16.MAKAREVICIENE, V.; JANULIS, P. Environmental effect of rapeseed oil ethyl ester. **Renewable Energy**, v. 28, p. 2395-2403, 2003.

17.HAAS, M. J.; SCOTT, K. M.; ALLEMAN, T. L.; McCORMICK, R. L. Energy performance of biodiesel fuel prepared from soybean soapstock: a high quality renewable fuel produced from a waste feedstock. **Energy and Fuels**, v. 15, p. 1207-1212, 2001.

18.BAGLEY, S. T.; GRATZ, L. D.; JOHNSON, J. H.; McDONALD, J. F. Effects of an oxidation catalytic converter and a biodiesel fuel on the chemical, mutagenic, and particle size characteristics of emissions from a diesel engine. **Environmental Science and Technology**, v. 32, n. 9, p. 1183-1191, 1998.

19.PETERSON, C. L.; COOK, J. L.; THOMPSON, J. C.; TABERSKIT, J. S. Continuous flow biodiesel production. **Applied Engineering in Agriculture**, v. 18, n. 1, p.5-11, 2002.

20.BAN-WEISS, G. A.; CHEN, J. Y.; BUCHHOLZ, B. A.; DIBBLE, R. W. A numerical investigation into the anomalous slight Nox increase when burning biodiesel; a new (old) theory. **Fuel Processing Technology**, v. 88, p. 659-667, 2007.

21.ENCIMAR, J. M.; GONZÁLEZ, J. F.; SABIO, E.; RAMIRO, M. J. Preparation and properties of biodiesel from *Cynara cardunculus* L. oil. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 38, p. 2927-2931, 1999.

22. ENCIMAR, J. M.; GONZÁLEZ, J. F.; RODRÍGUEZ, J. J.; TEJEDOR, A. Biodiesel fuels from vegetable oils: *Cynara cardunculus* L. oils with ethanol. **Energy and Fuels**, v. 16, p. 443-450, 2002.
23. DORADO, M. P.; BALLESTEROS, E.; LÓPEZ, F. J.; MILTTELBAACH, M. Optimization of alkali-catalyzed transesterification of *Brassica Carinata* oil for biodiesel production. **Energy and Fuels**, v. 18, p. 77-83, 2004.
24. KNOTHE, G.; STEIDLEY, K. R. Kinetic viscosity of biodiesel fuel components and related compounds. **Fuel**, v. 84, p. 1059-1065, 2005.
25. PIYAPORN, K.; JEYASHOKE, N.; KANIT, K. Survey of seed oils. **Journal of the American Oil Chemists Society**, v. 73, p. 471-474, 1996.
26. MA, F.; HANNA, M. Biodiesel production: a review. **Bioresource Technology**, v. 70, p. 1-15, 1999.
27. MENEGHETTI, S. M. P.; MENEGUETTI, M. R.; WOLF, C. R.; SILVA, E. C.; LIMA, G. E. S.; COIMBRA, M. A.; SOLETTI, J. I.; CARVALHO, S. H. V. Ethanolysis of castor and cottonseed oil: a sistematic study using classical catalysts. **Journal of American Oil Chemical Society**, v. 83, n. 9, p. 819-822, 2006.
28. KUCEK, K. T.; OLIVEIRA, M. A. F. C.; WILHELM, H. M.; RAMOS, L. P. Ethanolysis of refined soybean oil assisted by sodium and potassium hidroxides. **Journal of the American Oil Chemists Society**, v. 84, p. 385-392, 2007.
29. PINTO, A. C.; GUARIEIRO, L. L. N.; REZENDE, M. J. C.; RIBEIRO, N. M.; TORRES, E. A.; LOPES, W. A.; PEREIRA, P. A. P.; ANDRADE, J. B. Biodiesel: an overview. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 16, n. 6B, p. 1313-1330, 2005.
30. NOUREDDININ, H.; HARKEY, D.; MEDIKONDURU, V. A. A continuous process for the conversion of vegetable oils into methyl esters of fatty acids. **Journal of the American Oil Chemists Society**, v. 75, n. 12, p. 1775-1783, 1998.
31. DUNN, O. Effect of oxidation under accelerated conditions on fuel properties of methyl soyate (biodiesel). **Journal of the American Oil Chemists Society**, v. 79, n. 9, p. 915-920, 2002.

- 32.DORADO, M. P.; BALLESTEROS, E.; ARNAL, J. M.; GÓMEZ, J.; JIMÉNEZ, F. J. L. Testing waste olive oil methyl ester as a fuel in a diesel engine. **Energy and Fuels**, v. 17, p.1560-1563, 2003.
- 33.GERPEN, J. H. The effect of biodiesel oxidation on engine performance and emissions. **Biomass and Bioenergy**, v. 20, p. 317-325, 2001.
- 34.NYE, M. J. T. W.; WILLIAMSON, S.; DESHPANDE, J. H. Conversion of used frying oil to diesel fuel by trans-esterification: preliminary testes. **Journal of the American Oil Chemists Society**, v. 60, n. 8, p. 1568-1601, 1983.
- 35.MITTELBAACH, M.; TRHITTHART, P. Diesel fuel derived from vegetable oils, III. Emission test using methyl esters of used frying oil. **Journal of the American Oil Chemists Society**, v. 65, n. 7 p. 1185-1187, 1988.
- 36.GEORGOGIANNI, K. G.; KONTOMINAS, M. G.; TEGOU, E.; AVLONITIS, D.; GERGIS, V. Biodiesel production: reaction and process parameters of alkali-catalyzed transesterification of waste frying oils. **Energy and Fuels**, v. 21, p. 3023-3027, 2007.
- 37.VARGAS, R. M.; SCHUCHARDT, U.; SERCHELI, R. Transesterification of vegetable oils: a review. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 9, n. 3, p. 199-210, 1998.
- 38.FERRARI, R. A.; OLIVEIRA, V. S.; SEABIO, A. Biodiesel de soja: taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físico-química e consumo em gerador de energia. **Química Nova**, v. 28, n. 1, p. 19-23, 2005.
- 39.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**, v. 30, n. 3, p. 667-676, 2007.
- 40.LEHNINGER, A. L. **Bioquímica**. São Paulo: Edgard Blücher, 1976. v.1.
- 41.SOLOMONS, G.; FRYHLE, G. **Química orgânica**. Rio de Janeiro:Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 2002. v. 2.
- 42.CONN, E. C.; STUMPF, P. K. **Manual de bioquímica**. São Paulo: Edgard Blücher, 1972. p. 51-60.

43.MORRISON, R. T.; BOYD, R. N. **Química orgânica**. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1996. p. 809-1275.

44.TURATTI, J. M.; GOMES, R. A. R.; ATHIÉ, I. V. **Lipídeos**: aspectos funcionais e novas tendências. Campinas : ITAL, 2002. p. 9-65.

45.COLEMAN, M. H. Further studies on the pancreatic hydrolysis of some natural fats. **Journal of the American Oil Chemical Society**, v. 38, n. 12, p. 685-688, 1961.

46.VAN DER WAALS, R. J. **Triglyceride structure**: advances in lipid research. New York: Academic Press, 1964. v. 2, p. 1-66.

47.BROCKERHOFF, H. Stereospecific analysis of triglycerides. **Lipids**, v. 6, n. 12, p. 942-956, 1971.

48.MORETTO, E.; FETT, R. **Tecnologia de óleos e gorduras vegetais**. Rio de Janeiro: Varela, 1998. 150 p.

49.ZAGONEL, G. F. **Obtenção e caracterização de biocombustíveis a partir da transesterificação etílica em meio alcalino**. 2000. 70 f. Dissertação (Mestrado em Química Orgânica) - Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2000.

50.SCHWABS, A. W.; BABGBY, M. O.; FREEDMAN, B. Preparation and properties of diesel fuels from vegetable oils. **Fuel**, v. 66, p. 1372-1378, 1987.

51.ZIEJEWSKI, M.; KAUFMAN, K.R.; SCHWAB, A. W.; PRYDE, E. H. Diesel engine evaluation of a nonionic sunflower oil – aqueous ethanol microemulsion. **Journal of the American Oil Chemists Society**, v. 61, p. 1620-1626, 1984.

52.GUSMÃO, J.; BRODZKI, D.; DJÉGA-MARIADASSOU, G.; FRETU, R. Utilization of vegetable oils as an alternative source for diesel-type fuel: hydrocracking on reduced Ni/SiO₂ sulphided Ni-Mo/ γ -Al₂O₃. **Catalysis Today**, v. 5. p.533-544, 1989.

53.CHANG, C. C.; WAN, S. W. China's motor fuels from tung oil. **Industrial and Engineering Chemistry**, v. 39, n.12, p. 1543-1548, 1947.

54.SOARES, V. C. D.; LIMA, D. G.; RIBEIRO, E. B.; CARVALHO, D.; CARDOSO, E. C. V.; RASSI, F. C.; MUNDIM, K. C.; RUBIM, J. C.; SUAREZ, P. A. Z. Diesel-like fuel

obtained by pyrolysis of vegetable oils. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 71, n. 2, p. 987-996, 2004.

55.IDEM, R. O.; KATIKANENI, S. P. R.; BAKHSHI, N. N. Catalytic conversion of canola oil to fuels and chemicals: roles of shape selectivity on product distribution. **Fuel Processing Technology**, v. 51, n. 1-2, p. 101-125, 1997.

56.MITTELBAACH, M.; WÖRGETTER, M.; PERNKOPF, J.; JUNEK, H. Diesel fuel derived from vegetable oils: preparation and use of rape oil methyl ester. **Energy in Agriculture**, v. 2, p. 369-384, 1983.

57.STOURNAS, S.; LOIS, E.; SERDARI, A. Effects of fatty acid derivatives on the ignition quality and cold flow of diesel Fuel. **Journal of the American Oil Chemists Society**, v. 72, p. 436-437, 1995.

58.FREEDMAN, B.; BUTTERFIELD, R. O.; ORYDE, E. H. Transesterification kinetics of soybean oil. **Journal of the American Oil Chemists Society**, v. 63, n. 10, p. 1375-1380, 1986.

59.KITAKAWA, N. S.; HONDA, H.; KURIBAYASHI, H.; TODA T.; FUKUMURA, T.; YONEMOTO, T. Biodiesel production using anionic ion-exchange resin as heterogeneous catalyst. **Bioresource Technology**, v. 98, p. 416-421, 2007.

60.SHAH, S.; SHARMA, S.; GUPTA, M.N. Biodiesel preparation by lipase-catalyzed transesterification of jatropha oil. **Energy and Fuels**, v. 18, p. 154-159, 2004.

61.UOSUKAINEN, E.; LINKO, Y.; LAMSA, M. Transesterification of trimethylol-propane and rapessed oil methyl ester to environmentally acceptable lubricants. **Journal of the American Oil Chemists Society**, v. 75, p. 1557-1563, 1998.

62.CHEN, M. I. B; EGUCHI, M.; KUDO, T.; SHRESTHAS. Production of biodiesel fuel from triglycerides and alcohol using immobilized lipase. **Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic**, v. 16, n. 1, p. 53-58, 2001.

63.SCHUCHARDT, U.; VARGAS, R. M.; GELBARD, G. Transesterification of soybean oil catalyzed by alkylguanidines heterogenized on different substituted polystyrene. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemica**, v. 109, p. 37-44, 1996.

64.ABREU, F. R.; LIMA, D. G.; HAMÚ, E. H.; EINLOFT, S.; RUBIM, J. C.; SUAREZ, P. A. Z. New metal catalysts for soybean oil transesterification. **Journal of the American Oil Chemists Society**, v. 80, n. 6, p. 601-604, 2003.

65. DI SERIO, M.; TESSER, R.; DIMICCOLI, M.; CAMMAROTAA, F.; NASTASI, M.; SANTACESARIA, E. Synthesis of biodiesel via homogeneous Lewis acid catalyst. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemica**, v. 239, n. 1-2, p.111-115, 2005.
66. ABREU, F. R.; ALVES, M. B.; MACÊDO, C. C. S.; ZARA, L. F.; SUAREZ, P. A. Z. New multi-phase catalytic systems based on tin compounds active for vegetable oil transesterification reaction. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemica**, v. 227, n.1-2, p. 263-267, 2005.
67. GRANADOS, M. L.; POVES, M. D. Z.; ALONSO, D. M.; MARISCAL, R.; GALISTEO, F. C.; MORENO-TOST, R.; SANTAMARÍA, J.; FIERRO, J. L. G. Biodiesel from sunflower oil by using activated calcium oxide. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 73, p. 317-326, 2007.
68. LIU, X.; HE, H.; WANG, Y.; ZHU, S.; PIAO, X. Transesterification of soybean oil to biodiesel using CaO as a solid base catalyst. **Fuel**, v. 87, p. 216-221, 2008.
69. LECLERQ, E.; FINIELS, A.; MOREAU, C. Transesterification of rapeseed oil in the presence of basic zeolites and related solid catalysts. **Journal of the American Oil Chemists Society**, v. 78, p. 1161-1161, 2001.
70. SUPPES, G. J.; DASARI, M. A.; DOSKOCIL, E. J.; MANKINDY, P. J.; GOFF, M. J. Transesterification of soybean oil with zeolite and metal catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 257, p. 213-223, 2004.
71. KIM, H. J.; KANG, B. S.; KIM, M. J.; PARK, Y. M.; KIM, D. K.; LEE, J. S.; LEE, K. Y. Transesterification of vegetable oil to biodiesel using heterogeneous base catalyst. **Catalysis Today**, v. 93-95, p. 315-320, 2004.
72. ZULLAKAH, S.; LAI, C.; VALI, S. R.; JU, Y. A two-step acid-catalyzed process for the production of biodiesel from rice bran oil. **Bioresource Technology**, v. 96, p. 1889-1896, 2005.
73. GOFF, M.J.; BAUER, N. S.; LOPES, S.; SUTTERLIN, W. R.; SUPPES, G. J. Acid-catalyzed alcoholysis of soybean oil. **Journal of the American Oil Chemists Society**, v. 81, n. 4, p. 415-420, 2004.
74. AZCAN, N.; DANISMAN, A. Alkali catalyzed transesterification of cottonseed oil by microwave irradiation. **Fuel**, v. 86, p. 2639-2644, 2007.

75.HERNANDO, J.; LETON, P.; MATIA, M.P.; NOVELLA, J. L.; ALVAREZ-BUILLA, J. Biodiesel and FAME synthesis assisted by microwaves: homogeneous batch and flow processes. **Fuel**, v. 86, p. 1641-1644, 2007.

76.CANAKCI, M.; GERPEN, J. V. Biodiesel production via acid catalysis. **Transactions of the American Society of Agricultural Engineers**, v. 42, p. 1203-1210, 1999.

77.VICENTE, G.; MARTÍNEZ, M.; ARACIL, J. Integrated biodiesel production: a comparison of different homogeneous catalysts systems. **Bioresource Technology**, v. 92, p. 297-305, 2004.

78.FREEDMAN, B.; BAGBY, M.O. Heats of Combustion of Fatty Esters and Triglycerides. **Journal of the American Oil Chemists Society**, v. 66, n. 11, p. 1600-1605, 1989.

79.BERRIOS, M.; SILES, J.; MERTÍNS, M. A.; MARTÍNS, A. A kinetic study of the esterification of free fatty acids (FFA) in sunflower oil. **Fuel**, v. 86, p. 2383-2388, 2007.

80.CONCEIÇÃO, M. M.; CANDEIA, R. A.; DANTAS, H. J.; SOLEDADE, L. E.B.; FERNANDES, V. J.; SOUZA, A. G. Rheological behavior of castor oil biodiesel. **Energy and Fuel**, v. 19, n. 5, p. 2185-2188, 2005.

81.ECKEY, E. W. Esterification and interesterification. **Journal of the American Oil Chemists Society**, v. 33, p. 575-579, 1956.

82.DORADO, M. P.; BALLESTEROS, E.; ALMEIDA, J. A.; SCHELLERT, C.; LOHRLEIN, H.P.; KRAUSE, R. An alkali-catalyzed transesterification process for high free fatty acid waste oils. **Transactions of the ASAE**, v. 45, n. 3, p. 525-529, 2002.

83.MA, F.; CLEMENTS, L. D.; HANNA, M. A. Biodiesel fuel from animal fat. Ancillary studies on transesterification of beef tallow. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 37, n. 9, p. 3768-3777, 1998.

84.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**, v. 61, p. 1638-1643, 1984.

85.RINALDI, R.; GARCIA, C.; MARCINIUK, L.; ROSSI, A. V.; SCHUCHARDT, U. Síntese de biodiesel : uma proposta contextualizada de experimento para laboratório de química geral. **Química Nova**, v. 30, n. 5, p.1374-1380, 2007.

- 86.MENEGHETTI, S. M. P.; MENEGHETTI, M. R.; WOLFC. R.; SILVA, E. C.; LIMA, G. E. S.; COIBRA, M. A.; SOLETTI, J. I.; CARVALHO, S. H. V. Ethanolysis of castor and cottonseed oil: A systematic study using classical catalysts. **Journal of the American Oil Chemists Soety**, v. 83, n. 9, p. 810-819, 2006.
- 87.MARCHETTI, J. M.; MIGUEL, V. U.; ERRAZU, A. F. Heterogeneous esterification of oil with high amount of free fatty acids. **Fuel**, v. 86, p. 906-910, 2007.
- 88.SINGH, A. K.; FERNANDO, S. D. Reaction kinetics of soybean oil transesterification using heterogeneous metal oxide catalysts. **Chemical Engineering and Technology**, v. 30, n. 12, p. 1716-1720, 2007.
- 89.D'CRUZ, A.; KULKARNI, M. G.; MEHER, L. C.; DALAI, A. K. Syntesis of biodiesel from canola oil using heterogenous base catalyst. **Journal of the American Oil Chemists Society**, v. 84, p. 937-943, 2007.
- 90.ISSARIYAKUL, T.; KULKARNI, M. G.; DALAI, A. K.; BAKHSHI, N. N. Production of biodiesel from waste fryer grease using mexed methanol/ethanol system. **Fuel Processing Technology**, v. 88, p. 429-436, 2007.
- 91.KULKARNI, M. G.; DALAI, A. K.; BAKHSHI, N. N. Transesterification of canola oil in mixed methanol/ethanol system and use of esters as lubricity additive. **Bioresource Technology**, v. 98, p. 2027-2033, 2007.
- 92.SAKA, S.; KUSDIANA, D. Biodiesel fuel from rapeseed oil as prepared in supercritical methanol. **Fuel**, v. 80, p. 225-231, 2001.
- 93.KUSDIANA, D.; SAKA S. Kinetics of transesterification in rapeseed oil to biodiesel fuel as treated in supercritical methanol. **Fuel**, v. 80, p. 693-698, 2001.
- 94.DEMIRBAS, A. Biodiesel from vegetable oils via transesterification in supercritical methanol. **Energy Conversion and Management**, v. 43, p. 2349-2356, 2002.
- 95.DEMIRBAS, A. Comparison of transesterification methods for production of biodiesel from vegetable oils and fats. **Energy Conversion and Management**, v. 49, p. 125-130, 2008.
- 96.KUSDIANA, D.; SAKA, S. Effects of water on biodiesel fuel production by supercritical methanol treatment. **Bioresource Technology**, v. 91, p. 289-295, 2004.

- 97.KUSDIANA, D.; SAKA, S. Methyl esterification of free fatty acids of rapese oil as treated in supercritical methanol. **Journal of Chemical Engineering Japan**, v. 34, p. 383-387, 2001.
- 98.BALA, B. K. Studies on biodiesel from transformation of vegetable oils for diesel engines. **Energy and Education of Scientific Technology**, v. 15, p. 1-43, 2005.
- 99.CLARK, S. J.; WAGNER, L.; SCHOROCK, M. D.; PIENNAAR, P. G. Methyl and ethyl soybean esters as renewable fuels for diesel engines **Journal of the American Oil Chemists Society**, v. 61, n. 10, p. 1632-1638, 1984.
- 100.MONYEN, A.; GERPEN, J. H. V. The effect of biodiesel oxidation on engine performance and emissions. **Biomass and Bioenergy**, v. 20, p. 317-325, 2001.
- 101.WAWRZYNIAK, R.; WASIAK, W.; FRACKOWIAR, M. Determination of Methyl Esters in Diesel Oils by GasChromatography – Validation of the Method. **Chemical Paper**, v. 59, n. 6b, p. 449-452, 2005.
- 102.RAMOS, L. P.; DOMINGOS, A. K.; KUCEK, K. T.; WILHELM, H. M. Biodiesel: Um projeto de sustentabilidade econômica e sócio-ambiental para o Brasil. **Biotecnologia: Ciência e Desenvolvimento**, v. 31, p. 28-37, 2003.
- 103.DUBÉ, M. A.; ZHENG, S.; MCLEAN, D. D.; KATES, M. A comparison of attenuated total reflectance-FTIR spectroscopy and GPC for monitoring biodieselproduction. **Journal of the American Oil Chemists Society**, v. 81, n. 6, p. 599-603, 2004.
- 104.ARZAMENDI, G.; ARGUÑAREMA, E.; CAMPO I.; GANDÍA, L. M. Monitoring of biodiesel production: simultaneous analysis of the transesterification products using size-exclusion chromatography. **Chemical Engineering Journal**, v. 122, p. 31-40, 2006.
- 105.FOGLIA, T. A.; JONES, K. C.; PHILLIPS, J. G. Determination of biodiesel and triacylglycerols in diesel fuel by LC. **Chromatographia**, v. 62, p. 115-119, 2005.
- 106.HOLČAPEK, M.; JANDERA, P.; FISCHER, J. Analysis of acylglycerols and methyl esters of fatty acids in vegetable oils and in biodiesel. **Critical Reviews in Analytical Chemistry**, v. 31, n. 1, p. 53-56, 2001

- 107.KNOTHE, G. Analytical methods used in the production and fuel quality assessment of biodiesel. **Transactions of the ASAE**, v. 44, n. 2, p. 193-200, 2001.
- 108.PIMENTEL, M. F.; RIBEIRO, G. M. G. S.; CRUZ, R. S.; STRAGEVITCH, L.; PACHECO FILHO, J. G. A.; TEIXEIRA, L. S. G. Determination of biodiesel content when blended with mineral diesel fuel using infrared spectroscopy and multivariate calibration. **Microchemical Journal**, v. 82, p. 201-206, 2006.
- 109.COSTA NETO, P. R.; ZAGONEL, L. F.; RAMOS, L. P. Produção de Biocombustível alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleo de soja usado em frituras. **Química Nova**, v. 23 , n. 4 , p. 531-537, 2000.
- 110.KNOTHE, G. Rapid monitoring of transesterification and assessing biodiesel fuel quality by near-infrared spectroscopy using a fiber-optic probe. **Journal of the American Oil Chemists Society**, v. 76, n. 7, p. 795-800, 1999.
- 111.KNOTHE, G. Monitoring a progressing transesterification reaction by fiber-optic near infrared spectroscopy with correlation to H-1 nuclear magnetic resonance spectroscopy. **Journal of the American Oil Chemists Society**, v. 77, n. 5, p. 489-493, 2000.
- 112.ZAGONEL, G. F.; PERALTA-ZAMORA, P.; RAMOS, L. P. Multivariate monitoring of soybean oil ethanolysis by FTIR. **Talanta**, v. 63, n. 4, p. 1021-1024, 2004.
- 113.KNOTHE, G. Determining the blend level of mixtures of biodiesel with convencional diesel fuel by fiber-optic near-infrared spectroscopy and ¹H nuclear magnetic resonance spectroscopy. **Journal of the American Oil Chemists Society**, v. 78, n. 10, p. 1025-1028, 2001.
- 114.OLIVEIRA, J. S.; MONTALVÃO, R.; DAHER, L.; SUAREZ, P. A. Z.; RUBIM, J. C. Determination of methyl ester contents in biodiesel by FTIR-ATR and FTNIR spectroscopies. **Talanta**, v. 69, n. 5, p. 1278-1284, 2006.
- 115.YUNUS, R.; LYE, O. T.; FAKHRU'L-RAZI, A.; BASRI, S. A simple capillary column GC method for analysis of palm oil-based polyol esters **Journal of the American Oil Chemists Society**, v. 79, n. 11, p. 1075-1080, 2002.
- 116.CHRISTIE, W.W. **Gas chromatpgraphy and lipids: a practical guide**. Ayr: The Oily Press, 1989. 307 p.

117. MEHER, L. C.; SAGAR, D. V.; NAIK, S. N. Technical aspects of biodiesel production by transesterification – a review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 10, n. 3, p. 248-268, 2006.
118. CETINKAYA, M.; KARAOSMANOGLU, F. Optimization of base-catalyzed transesterification reaction of used cooking oil. **Energy Fuels**, v. 18, n. 6, p. 1888-1895, 2004.
119. FREEDMAN, B.; KWOLEK, W. F.; PRYDE, E. H. Quantitation in the analysis of transesterified soybean oil by capillary gas chromatography. **Journal of the American Oil Chemists Society**, v. 63, n.10, p.1370–1375, 1986.
120. NOUREDDINI, H.; MEDIKONDURU, V. Glycerolysis of fats and methyl esters. **Journal of the American Oil Chemists Society**, v. 74, n. 4, p. 419-425, 1997.
121. ANTONIOSI FILHO, N. R. **Análise de óleos e gorduras vegetais utilizando métodos cromatográficos de alta resolução e métodos computacionais**. 1995. 340 f. Tese (Doutorado em Química Analítica) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1995.
122. LANÇAS, F. M. **Cromatografia em fase gasosa**. São Carlos: ACTA, 1993. 240 p.
123. JAFELICCI JUNIOR, M.; VARANDA, L. C. O mundo dos colóides. **Química Nova na Escola**, n. 9, p. 9-13, 1999.
124. SCHWAB, A. W.; DYKSTRA, G. J.; SELKE, E.; SORENSON, S. C.; PRYDE, E. H. Diesel fuel from thermal-decomposition of soybean oil. **Journal of the American Oil Chemists Society**, v. 65, n. 11, p. 1781-1786, 1998.
125. PLANK, C.; LOEBEER, E. Simultaneous Determination of Glycerol, and Mono-, Di-, and Triglycerides in Vegetable Oil Methyl Esters by Capillary Gas Chromatography. **Journal of Chromatography A**, v. 697, p. 461–468, 1995.
126. AICHHOLZ, R.; SPITZER, V.; LORBEER, E. High temperature gas chromatography and high temperature gas chromatography – negative ionization mass spectrometry of derivated triglycerides containing oxygenated fatty acid acyl groups. **Journal of High Resolution Chromatography**, v. 21, p.152-160, 1998.
127. FAY, L.; RICHLI, U. Location of bonds in polyunsaturated fatty acids by gas chromatography-mass spectrometry after 4,4-dimethyloxazoline derivatization. **Journal of Chromatography**, v. 541, p. 89-98, 1991.

- 128.SPITZER, V.; AICHHOLZ, R. Analysis of naturally occurring α -acetotriacylglycerides by gas chromatography – chemical ionization mass spectrometry. **Journal of Chromatography**, v. 19, p. 497-502, 1996.
- 129.CHOI, M. H.; CHUNG, C. Diagnostic fragmentation of saturated and unsaturated fatty acids by gas chromatography – mass spectrometry with pentafluorophenyldimethylsilyl derivatization. **Analytical Biochemistry**, v. 277, p. 271-273, 2000.
- 130.PLANK, C.; LORBEER, E. Quality control of vegetable oil methyl esters used as diesel fuel substitutes: Quantitative determination of mono-, di-, and triglycerides by capillary GC. **Journal of High Resolution Chromatography**, v. 15, n. 9, p. 609-612, 1992.
- 131.ZHOU, W.; BOOCOCK, D. G. B. Phase distributions of alcohol, glycerol, and catalyst in the transesterification of soybean oil. **Journal of the American Oil Chemists Society**, v. 83, n.12, p.1047-1052, 2006.
- 132.GOERING, C. E.; SCHWAB, A. W.; DAUGHERTY, M. J.; PRYDE, E. H.; HEAKIN, A. J. Fuel properties of eleven oils. **Transactions of the ASAE**, v. 25, p. 1472-1483, 1982.
- 133.KARMEE, S. K. E; CHADHA, A. Preparation of biodiesel from crude oil of Pongamia pinnata. **Bioresource Technology**, v. 96, p. 1425-1429, 2005.
134. RAMADHAS, A .S.; JAYARAJ, S.; MURALEEDHARAN, C. Biodiesel production from high FFA rubber seed oil. **Fuel**, v. 84, n.4, p. 335-340, 2005.
- 135.KUCEK, K. T. **Otimização da transesterificação etílica do óleo de soja**. 2004. 123 f. Dissertação (Mestrado em Química Orgânica) – Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2004.