

OBTENÇÃO DE BODIESEL A PARTIR DE ÓLEO DE SOJA E MILHO UTILIZANDO CATALISADORES BÁSICOS E CATALISADOR ÁCIDO

Talita Pedrosa Quessada¹, Carmen Luisa Barbosa Guedes ², Dionísio Borsato³,
Bruna Francielle Gazzoni⁴, Olívio Fernandes Galão⁵

- 1 – Mestranda em Química pela Universidade Estadual de Londrina – UEL – Londrina – Paraná – Brasil. talipq@hotmail.com
 - 2 – Professora Doutora da Universidade Estadual de Londrina – UEL – Londrina – Paraná – Brasil.
 - 3 – Professor Doutor da Universidade Estadual de Londrina – UEL – Londrina – Paraná – Brasil.
 - 4 – Mestranda em Química pela Universidade Estadual de Londrina – UEL – Londrina – Paraná – Brasil.
 - 5 – Professor Mestre da Universidade Estadual de Londrina – UEL – Londrina – e Doutorando pela Universidade Estadual de Maringá – Maringá - Paraná – Brasil.
-

RESUMO

A crise global de combustível em 1970 conscientizou muitos países de sua vulnerabilidade ao embargo e escassez de combustíveis fósseis. Assim considerável esforço vem sendo direcionado no desenvolvimento de processos para produção de combustíveis alternativos, por exemplo, o biodiesel derivado de óleos vegetais. O uso direto de óleos vegetais e/ou mistura de óleos vegetais com diesel é impraticável, principalmente pelo fato dos mesmos apresentarem alta viscosidade e emissão de produtos tóxicos. O biodiesel pode ser definido como sendo um monoalquiléster de ácido graxos, derivados de fontes renováveis, tais como óleos vegetais. Consideráveis esforços estão sendo propostos a fim de diminuir a viscosidade desses óleos vegetais, entre elas a transesterificação, que reduz muito esse parâmetro assim como melhora o desempenho do mesmo em motores movidos a diesel. O trabalho teve como objetivo a obtenção de biocombustível a partir de óleos vegetais, tais como óleo de soja e óleo de milho, utilizando diferentes catalisadores, a fim de verificar o melhor rendimento na reação de transesterificação. A reação de síntese, utiliza uma razão molar óleo:álcool de 1:6, na presença de aproximadamente 0,4% de catalisador, o excesso de álcool faz-se necessário devido ao caráter reversível da reação. Como o biodiesel é produto da transesterificação ele possui aspecto límpido, isento de impurezas de coloração amarela. O biodiesel é miscível em óleo diesel em quaisquer proporções. O biodiesel derivado do óleo de soja possui maior rendimento quando comparado ao óleo de milho, observou-se que catalisadores básicos apresentaram um bom rendimento na obtenção de biodiesel. A mistura binária de catalisadores forneceu um rendimento mais expressivo quando comparado a outros catalisadores. Por análise em cromatográfica de camada delgada, comparando-se com uma amostra autêntica, pode-se afirmar que são a mesma substância, logo o biocombustível obtido com óleo vegetal é realmente um biodiesel ou alquil-éster, pois possuem os mesmos valores R_f . Mesmo a soja tendo um baixo teor de óleo, seu uso como matéria prima na obtenção do biodiesel ainda é estimulado devido a destinação da torta na fabricação de ração animal e da grande tecnologia existente na produção da mesma, várias oleaginosas possuem maior teor

de óleo, porém seus estudos estão no começo, sendo desestimulado seu uso como matéria-prima para a obtenção de biodiesel.

PALAVRA CHAVES: Transesterificação; óleos vegetais.

BIODIESEL OBTENTION FROM SOYBEAN AND CORN OIL USING BASIC AND ACIDIC CATALYSTS

ABSTRACT

The global fuel crisis in 1970 left many countries conscious of their vulnerability to embargo and shortages of fossil fuels. Therefore considerable effort has been directed the development of processes for production of alternative fuels, for example, biodiesel derived from vegetable oils. The direct use of vegetable oils or mixture of vegetable oils with diesel is unpractical, principally because of the high viscosity and emission of toxic. Biodiesel can be defined as a mono-alkyl fat acid, derived from renewable sources, as vegetable oils. Considerable efforts are being proposed in order to decrease the viscosity of vegetable oils, including the transesterification, which reduces viscosity and improvement in their performance in diesel engines. The study the had goal obtention biofuels from vegetable oils, using soybean oil and corn oil, using different catalysts, to verify the best yield in the transesterification reaction. The synthesis reaction, using a reason molar of oil/alcohol 1:6, in the presence of a catalyst, the excess alcohol is necessary due to its reversible reaction. Because biodiesel is produced by transesterification it has clear appearance, free from impurities of coloring yellow. Biodiesel is miscible with diesel in any proportions. Biodiesel derived from soy oil has a higher yield compared to corn oil, the basic catalysts presented good results in getting biodiesel. The binary mixture of catalysts provided a more impressive performance when compared to other catalysts. The thin layer chromatography, using a standard of biodiesel has confirmed can say that are the same substance, so the biodiesel obtained from vegetable oil is actually an alkyl ester or biodiesel. Even soybeans having a low oil content. Its use as feedstock for producing biodiesel is encouraged because the allocation of co-products in the manufacture of animal feed. Several oilseeds have higher oil content, but his studies are in the beginning, and discouraged its use as feedstock for biodiesel production.

KEYWORDS: Transesterification, vegetable oils.

INTRODUÇÃO

No último século, combustíveis derivados de petróleo foram as principais fontes de energia no mundo (TASHTOUSH et al., 2004). Atualmente, com o aumento na demanda de petróleo, sua possível escassez e custo, e preocupações políticas e ambientais sobre o uso de combustíveis fósseis, destaca-se a necessidade de desenvolver um processo econômico e energético para produção sustentável de combustível e produtos químicos (HUBER et al., 2006).

A crise global de combustível em 1970 conscientizou muitos países de sua vulnerabilidade ao embargo e escassez (PÜTÜN et al., 2001; HANSEN et al., 2005), a preocupação em preservar o meio ambiente para gerações futuras tem incentivado o uso de energias renováveis (HOLANDA, 2004), assim considerável esforço vem sendo direcionado no desenvolvimento de processos para produção de

combustíveis líquidos, por exemplo, do biodiesel derivado de óleos vegetais (CAMARGOS, 2005).

2. REFERÊNCIAL TEÓRICO

2.1 CONTEXTO HISTÓRICO

Antes da crise do petróleo na década de 70, os óleos vegetais e gorduras animais já tinham sido investigados como combustíveis em motores. Quando Rudolf Diesel inventou uma máquina de combustão interna, que mais tarde veio receber seu nome, ele próprio relatou o uso de óleo de amendoim no motor, relatando também que este deveria passar por algum processo químico para que diminuísse sua alta viscosidade (KNOTHE et al, 2006). Foi durante a Exposição Mundial de Paris, em 1900, que um motor diesel foi apresentado ao público funcionando com óleo de amendoim. Tais motores eram alimentados por petróleo filtrado, óleos vegetais e até mesmo por óleos de peixe (KNOTHE et al, 2006 e GAZZONI, 2007).

Em 1937 um belga, G. Chavane sugere o processo de produção de óleos transesterificados, pois esse processo minimizava sensivelmente os problemas encontrados na combustão dos óleos vegetais (TORRES, 2007). O uso direto de óleos vegetais como combustível foi rapidamente superado pelo uso de óleo diesel derivado de petróleo por fatores tanto econômicos quanto técnicos. Naquela época, os aspectos ambientais, que hoje privilegiam os combustíveis renováveis como o óleo vegetal, não foi considerado importante (GAZZONI, 2007). Mas o fato mais importante para o uso do óleo diesel no motor diesel, na década de 50 foi o fato dos derivados de petróleo ficarem com preços baixos, devido a isso o uso de óleo vegetal no motor diesel foi deixada de lado. O petróleo assim, foi adquirindo com o aumento do uso de motores a diesel, grande importância. Quando se descobriu que o petróleo era uma energia não renovável, os produtores diminuíram a produção a fim de aumentar o preço do barril (PARENTE, 2004), com isso veio a crise energética na década de 70, que hoje é considerado um marco no processo de estudo do biodiesel (PARENTE, 2004 e GAZZONI, 2007).

No mundo todo, muitos esforços foram dedicados à superação da crise, os quais incidiram, basicamente, em dois grupos de ações:

- (a) conservação ou economia de energia;
- (b) usos de fontes alternativas de energia.

A crise do petróleo, juntamente com a crise do açúcar impulsionou o Pró-álcool comandados pelo professor José Walter Bautista Vidal, que era o então secretário de Tecnologia Industrial, com o auxílio de uma equipe de profundos conhecedores do setor, passaram a adaptar motores para o uso de combustíveis de origem vegetal, alternativos aos derivados do petróleo (GAZZONI, 2007). Daí surgiu o Pró-álcool, com tecnologia 100% nacional. O programa do Pró-álcool consistia em transformar energia armazenada por meio de organismos vegetais (processo de fotossíntese) em energia mecânica, forma renovável de se obter energia e, principalmente, um método que não agride o meio ambiente (GAZZONI, 2007). A chamada "crise do petróleo" de 1972 foi a mola propulsora das pesquisas realizadas na época. O lobby canavieiro garantiu o Pró-álcool, mas o desenvolvimento de outros combustíveis alternativos não teve a mesma sorte, apesar dos fatores agroclimáticos, econômicos e logísticos positivos. O Brasil passou a produzir álcool em grande escala e, em 1979, quase 80% da frota de veículos produzida no país

eram com motores a álcool. No ano de 1980, o professor Expedito Parente, da Universidade Federal do Ceará, obteve a primeira patente de biodiesel (PI – 8007957) e de querosene vegetal de aviação (HOLANDA, 2004), em termos mundiais. Porém o governo brasileiro arquivava estudos sobre combustíveis alternativos, enquanto a Comunidade Econômica Européia investia, com sucesso, na pesquisa de combustíveis alternativos vegetais, entre eles o Biodiesel de óleo de canola (colza), a matéria prima mais utilizada na Europa. Na Malásia e nos Estados Unidos foram realizados experimentos bem sucedidos com palma e soja, respectivamente (GAZZONI, 2007).

2.2 BIODIESEL

O uso direto de óleos vegetais e/ou mistura de óleos vegetais com diesel é impraticável, principalmente pelo fato dos mesmos apresentarem alta viscosidade e altos índices de ácidos graxos livres (FERRARI et al, 2005 e CAMARGOS, 2005), formação de goma devido à oxidação do óleo, polimerização durante combustão e estoque, depósito de carbono e espessamento do óleo lubrificante do motor também estão entre os problemas mais comuns (FUKUDA et al. 2001), assim visando à redução da viscosidade dos óleos vegetais (FERRARI et al, 2005), vários estudos estão sendo feito, desde diluição, microemulsão com álcool, como alguns processos químicos, entre eles a reação de transesterificação.

O biodiesel é uma denominação genérica para combustíveis derivados de fontes renováveis, tais como óleos vegetais (soja, milho, dendê, mamona, palma, etc.) e gordura animal (sebo bovino, gordura de frango) (HOLANDA, 2004). Os maiores componentes do óleo vegetal e gordura animal são os triacilgliceróis (TAG, conhecido também como triglicerídeos). Triglicerídeos têm sido considerados uma das melhores opções como fonte renovável de energia com potencial para substituir o diesel de petróleo (CAMARGOS, 2005). Os TAG são ésteres de ácido graxos com glicerol (KNOTHE et al, 2006) e, para que o biodiesel seja produzido, esses TAG são submetidos à reação química denominada transesterificação (FERRARI et al, 2005). Nesta reação os TAG reagem na presença de um catalisador, normalmente básico, porém pode-se utilizar catalisador ácido, com álcool de cadeia curta (metanol e etanol), a transesterificação consiste na quebra da molécula de óleo, conforme reação (Figura 1.), a fim de produzir os alquil ésteres (KNOTHE et al, 2006).

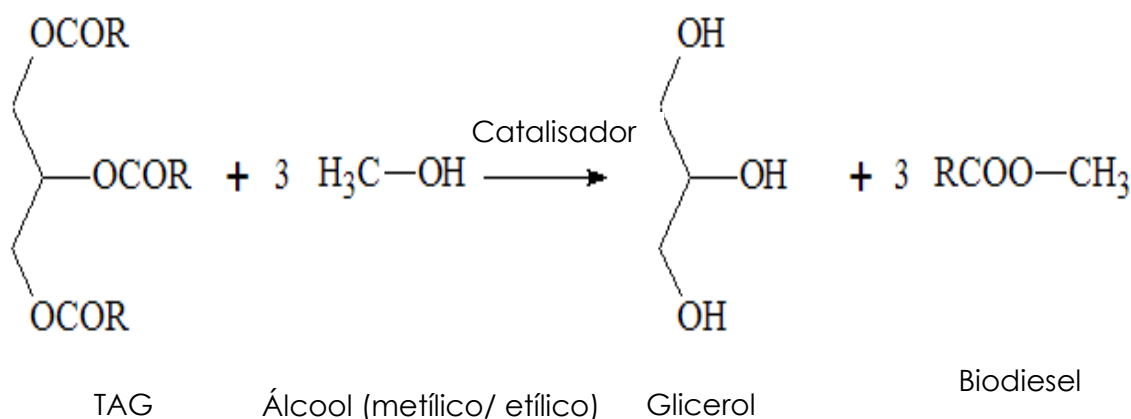


FIGURA 1. Reação de transesterificação de óleo vegetal, onde R é uma cadeia carbônica de qualquer ácido graxo. (FONTE: adaptada de KNOTHE et al, 2006).

O biodiesel pode ser definido como sendo um mono-alkiléster de ácido graxos, como encontra-se registrado na “*Environment Protection Agency – EPA – USA*” (FERRARI et al, 2005). O biodiesel possui características similares ao diesel de petróleo em praticamente todas as propriedades (KNOTHE et al, 2006). O biodiesel apresenta várias vantagens adicionais em comparação ao combustível fóssil, como apresenta emissões reduzidas de material particulado, compostos com enxofre e dióxido de carbono (MONYEM & VAN GERPEN, 2001), é derivado de matéria-prima renovável, é biodegradável, possui ponto de fulgor mais alto, fato este lhe confere manuseio e armazenamento seguros, apresenta excelente lubrificidade (KNOTHE et al, 2006). Considerado o biodiesel ser de uma fonte renovável de energia (ÖZÇİMEN e KARAOSMANOGLU, 2004; SONG et al., 2004; PÜTÜN et al., 2004), ele pode ser usada de forma ambientalmente sustentável (FAAIJ et al., 2005). A Figura 2 mostra que uma atividade de plantio associada a um esquema de manufatura, onde a água, o dióxido de carbono, a luz, o ar e os nutrientes contribuem para a produção sustentável de biocombustível gerando energia para veículos de transporte, assim como os alimentos são produzidos.

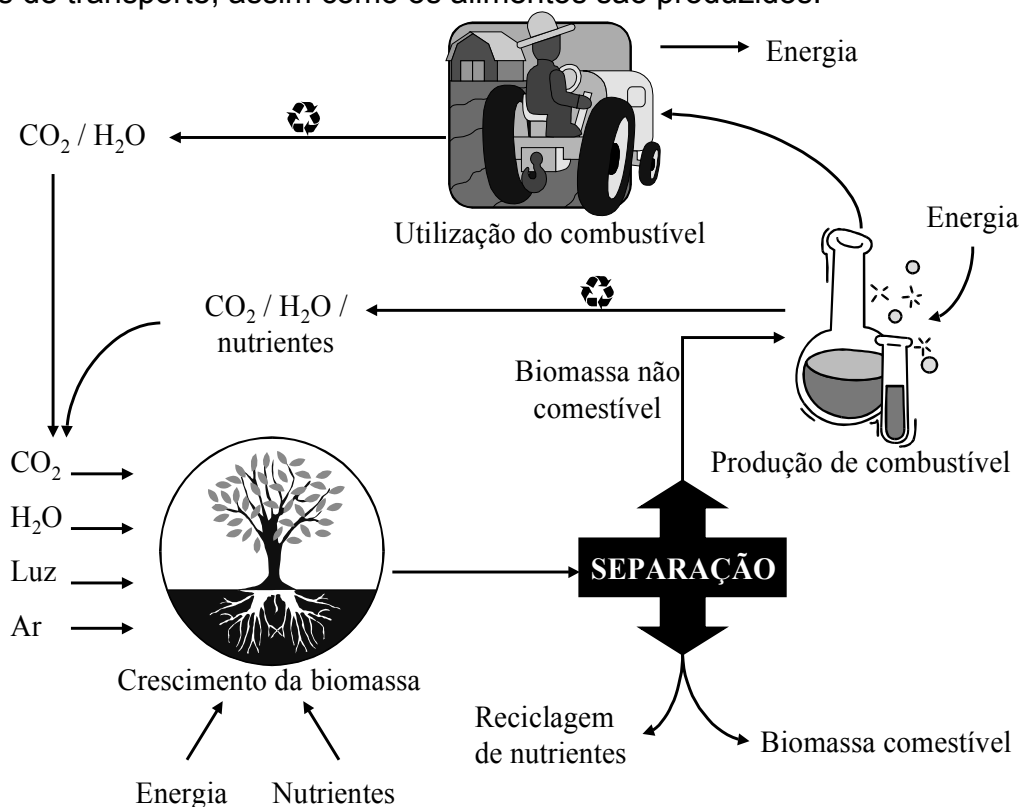


FIGURA 2. Produção sustentável de biocombustível em um sistema produção-conversão integrada de biomassa (adaptado de HUBER et al., 2006).

2.2.1 Biodiesel no Brasil

No Brasil, desde a década de 20, o Instituto Nacional de Tecnologia – INT já estudava e testava combustíveis alternativos e renováveis (HOLANDA, 2004 e BODIESELBR, 2006). Nos anos 60, as Indústrias Matarazzo buscavam produzir óleo através dos grãos de café. Para lavar o café de forma a retirar suas impurezas, impróprias para o consumo humano, foi usado o álcool da cana de açúcar. A reação

entre o álcool e o óleo de café resultou na liberação de glicerina, redundando em éster etílico, produto que hoje é chamado de biodiesel (BIODIESELBR, 2006).

Desde a década de 70, por meio do INT, do Instituto de Pesquisas Tecnológicas – IPT e da Comissão Executiva do Plano da Lavoura Cacaueira – CEPLAC, vêm sendo desenvolvidos projetos de óleos vegetais como combustíveis, com destaque para o DENDIESEL (HOLANDA, 2004).

Na década de 70, a Universidade Federal do Ceará – UFCE desenvolveu pesquisas com o intuito de encontrar fontes alternativas de energia. As experiências acabaram por revelar um novo combustível originário de óleos vegetais e com propriedades semelhantes ao óleo diesel convencional, o biodiesel (HOLANDA, 2004 e BIODIESELBR, 2006). Com o desenvolvimento de outras instituições de pesquisa, a Petrobrás e o Ministério da Aeronáutica, foi criado o PRODIESEL em 1980 (HOLANDA, 2004).

O Brasil desenvolveu pesquisas sobre biodiesel, promoveu iniciativas para usos em testes (CAMARGOS, 2005) e foi um dos pioneiros ao registrar a primeira patente sobre o processo de produção de combustível a partir de 1980 (CAMARGOS, 2005, PARENTE, 2004).

No ano de 2004, o Governo Federal, por meio do Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB), definiu todos os parâmetros necessários à produção e utilização do biodiesel no país. Os aspectos relativos à cadeia produtiva, às linhas de financiamento e à estrutura da base tecnológica foram estabelecidos. O marco regulatório que autoriza o uso comercial do biodiesel no Brasil considera principalmente a competitividade frente aos demais combustíveis e uma política de inclusão social. A produção a partir de diferentes oleaginosas e rotas tecnológicas são permitidas, o que possibilita a participação do agro-negócio e da agricultura familiar (MME, 2004). A adição inicial de biodiesel será de 2% (B2) (CAMARGOS, 2005), a partir de 2008, conforme a ANP ao óleo diesel oferecido ao consumidor final (Lei nº 11.097 de 13 de janeiro de 2005) e os motores que passarem a utilizar o combustível misturado ao diesel nesta proporção terão a garantia de fábrica assegurada pela Associação Nacional dos Fabricantes de Veículos Automotores (Anfavea) (CAMARGOS, 2005).

A mistura ao diesel de petróleo e a distribuição do biodiesel será feita de forma centralizada pelas distribuidoras de combustíveis e pelas refinarias, que posteriormente, entregarão o B2 às distribuidoras. A regulamentação permite usos específicos do biodiesel, com misturas superiores à estabelecida, desde que autorizadas e acompanhadas pela ANP, com o intuito de coletar dados para o aumento do percentual de biodiesel no diesel de petróleo. O novo combustível também poderá ser utilizado na geração de energia elétrica em comunidades isoladas, principalmente na região Norte, substituindo o óleo diesel em usinas termelétricas (MME, 2004). Atualmente, estão sendo realizadas no país muitas pesquisas e testes com a utilização de biodiesel. A Universidade Estadual do Paraná vem desenvolvendo tecnologia para a produção de ésteres de óleos de soja, visando sua mistura no diesel, desde 1983, de janeiro a março de 1998, sob coordenação do Instituto de Tecnologia do Paraná – TECPAR, realizou-se em Curitiba uma experiência de campo, com o uso monitorado de biodiesel B20, para uma frota de 20 ônibus urbanos (HOLANDA, 2004). As pesquisas com biodiesel no Brasil estão mais concentradas principalmente nos Estados de São Paulo, Rio de Janeiro e Minas Gerais. Na Universidade Estadual de São Paulo (USP) de Ribeirão

Preto, o Ladetel (Laboratório de Desenvolvimento de Tecnologias Limpas) promove pesquisas na produção de biodiesel, envolvendo diversas oleaginosas, matérias-primas e qualidade dos produtos (biodiesel e glicerol). Na Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), o Laboratório de Tecnologias Verdes realiza pesquisas em processos de produção de biodiesel e, recentemente, patenteou processo, aplicado na produção de biodiesel de palma no Estado do Pará (CAMARGOS, 2005). Na Universidade Federal do Rio de Janeiro, fez-se uma unidade piloto de produção do biodiesel baseado em óleos de fritura usados, cuja capacidade da unidade é de 6,5 mil litros por dia. Algumas cidades já começaram a utilizar o biodiesel na frota de ônibus urbanos. O número de empresas de processamento de biodiesel está crescendo no país em todo país, e estima-se que daqui uns 20 anos cerca de 60% dos combustíveis utilizados no Brasil sejam provenientes de fontes renováveis de energia (CRESTANA, 2005).

2.2.2 Biodiesel no Mundo

Durante o período da II Guerra Mundial (1939-1945), combustíveis de origem vegetal foram utilizados largamente em função do fechamento das rotas de abastecimento de petróleo. Porém com o fim da guerra e a recuperação do abastecimento de derivados de petróleo com preços acessíveis fizeram com que a utilização desses combustíveis fosse minimizada (TORRES, 2007). O biodiesel surgiu mundialmente como uma alternativa promissora aos combustíveis minerais, derivados do petróleo. O caráter renovável torna o produto uma fonte importante de energia no longo prazo. Além de outras vantagens. Os biocombustíveis vêm sendo testados atualmente em várias partes do mundo. Países como Argentina, Estados Unidos, Malásia, Alemanha, França e Itália já produzem biodiesel comercialmente, estimulando o desenvolvimento em escala industrial (BIODIESELBR, 2007). Mas foi no início dos anos 90, que começou realmente o processo de industrialização do biodiesel na Europa. Mesmo o Brasil tendo desenvolvido o biodiesel, o principal mercado produtor e consumidor de biodiesel em grande escala é este continente europeu (HOLANDA, 2004). A União Européia produz anualmente mais de 1,35 milhões de toneladas de biodiesel, em cerca de 40 unidades de produção. Isso corresponde a 90% da produção mundial de biodiesel (BIODIESELBR, 2007), Apesar da escassez de terras agriculturáveis (TORRES, 2007), o governo garante incentivo fiscal aos produtores, além de promover leis específicas para o produto, visando melhoria das condições ambientais através da utilização de fontes de energia mais limpas. A tributação dos combustíveis de petróleo na Europa, inclusive do óleo diesel mineral, é extremamente alta, garantindo a competitividade do biodiesel no mercado (BIODIESELBR, 2007). As refinarias de petróleo da Europa têm buscado a eliminação total dos compostos de enxofre no óleo diesel. Como a lubricidade do óleo diesel mineral dessulfurado diminui muito, a correção tem sido feita pela adição do biodiesel, já que sua lubricidade é extremamente elevada. Esse combustível tem sido designado, por alguns distribuidores europeus, de “Super Diesel” (HOLANDA, 2004 e BIODIESELBR, 2007). Atualmente o maior produtor e consumidora de biodiesel é a Alemanha responsável por cerca de 42% da produção mundial (BIODIESELBR, 2007). Sua produção é feita a partir da colza, produto utilizado principalmente para adubar o solo. A extração do óleo gera farelo protéico, à ração animal. O óleo é distribuído de forma pura, isento de mistura ou aditivos,

para a rede de abastecimento de combustíveis compostas por cerca de 1700 postos (BIODIESELBR, 2007 e TORRES, 2007).

O segundo maior produtor europeu de biodiesel é a França, porém diferente da Alemanha, o consumo é pela adição de 5% de biodiesel no óleo diesel (B5). Os óleos vegetais utilizados como matéria-prima são o de colza e o de girassol, os incentivos fiscais são parciais e a produção é de 200 mil ton/ano (TORRES, 2007). Na Europa foi assinado, em maio/2003, uma Diretiva pelo Parlamento Europeu, visando à substituição de combustíveis fósseis por combustíveis renováveis. A proposta é adicionar até 5,75% em 2010 (BIODIESELBR, 2007).

Nos Estados Unidos desenvolveram pesquisas em função das crises do petróleo (TORRES, 2007) e dos problemas ambientais originado da queima dos combustíveis fósseis (HOLANDA, 2004), mas seu principal enfoque foi reduzir sua dependência de importação do petróleo do Oriente Médio (TORRES, 2007). A capacidade de produção é estimada entre 208 a 210 milhões de litros por ano (HOLANDA, 2004). A percentagem mais cogitada para uso é de ônibus urbanos, serviços postais e órgãos governamentais para utilização desses combustíveis (TORRES, 2007). Vários outros países têm demonstrado interesse no biodiesel, seja para produzir, seja para consumir. Alguns países como Japão tem mostrado interesse em importar o biocombustível. A questão ambiental é que constitui a verdadeira força motriz para a produção e consumo de combustíveis limpos oriundo de biomassa, especialmente o biodiesel.

2.2.3 Processo de produção do biodiesel

As mudanças climáticas, induzidas em grande parte pelo uso de combustíveis fósseis, associadas à preocupação com o desenvolvimento sustentável, têm tornado as fontes renováveis de energia extremamente importante. A biomassa é umas das fontes de energia mais versáteis e preciosas da qual temos acesso (TORRES, 2007). Dentre elas encontra-se os óleos vegetais e gorduras animais. Insumos interessantes, principalmente do ponto de vista energético (possuem elevado conteúdo energético). No entanto o uso do óleo direto nos motores como combustíveis é problemático, devido sua alta viscosidade e baixa volatilidade, apresenta como desvantagem à combustão incompleta, formação de depósitos de carbono nos sistemas de injeção e formação de acroleína (substância altamente tóxica e cancerígena) formada pela decomposição térmica do glicerol (TORRES, 2007). Assim consideráveis esforços estão sendo propostos a fim de diminuir a viscosidade desses óleos vegetais. Existem três maneiras de se produzir biodiesel a partir de óleo vegetal como fonte de triglicerídeos: pirólise, micro-emulsão e transesterificação (CAMARGOS, 2005).

A pirólise é a decomposição térmica de biomassa a altas temperaturas na ausência de ar. Os produtos formados geralmente são uma mistura de cinzas, líquidos (óleos oxigenados) e gases (metano, monóxido de carbono e dióxido de carbono). A pirólise do óleo vegetal produz diversos compostos que atendem a algumas das exigências para ser utilizado como combustível. Entretanto, os compostos produzidos variam com a fonte do óleo utilizado e apresentam grandes quantidades de cinzas e resíduos de carbono (MA & HANNA, 1999).

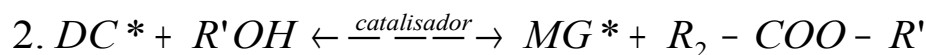
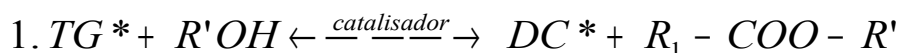
Micro-emulsão é definida como uma dispersão coloidal em equilíbrio de microestruturas fluidas e opticamente isotrópicas com dimensões da ordem de 1 a

150 nm, formadas espontaneamente por dois líquidos normalmente imiscíveis e por um ou mais ambifílicos iônicos ou não iônicos. A micro-emulsão de óleo vegetal com solventes como etanol, metanol e 1-butanol foi estudada e apresentou resultados satisfatórios no conteúdo de cinzas, de enxofre e de ácidos graxos livres, mas a grande quantidade de depósitos de carbono, aumento da viscosidade do óleo lubrificante e a ocorrência de combustão incompleta em testes de laboratório com motores a diesel inviabilizou a sua utilização (MA & HANNA, 1999).

A transesterificação, também conhecida como alcoólise, provoca a diminuição da viscosidade do óleo vegetal assim como melhora o desempenho do mesmo em motores movidos a diesel. Atualmente, o biodiesel é obtido através de reações de transesterificação entre um óleo vegetal e um álcool de cadeia curta na presença de catalisador. (MA & HANNA, 1999; FUKUDA et al., 2001).

2.2.3.1 Transesterificação

A transesterificação com um álcool consiste em número de reações consecutivas e reversíveis. No primeiro passo, há a conversão de triglicerídeos em diglicerídeos. Em seguida, ocorre a conversão dos diglicerídeos em monoglicerídeos, que por sua vez são convertidos em glicerol, liberando uma molécula de éster metílico (se o álcool utilizado for o metanol) para cada etapa anterior. Um esquema representando a reação de transesterificação pode ser visto na Figura 3 (CAMARGOS, 2005).



*Triglicerídeos (TG), Diglicerídeos (DG) e Monoglicerídeos (MG).

FIGURA 3. Reação de produção do Biodiesel pelo processo de transesterificação.
(Fonte: adaptada de CAMARGOS, 2005).

A transesterificação nada mais é do que a substituição da glicerina do óleo vegetal por metanol ou etanol. Cerca de 20% de uma molécula de óleo vegetal é formada por glicerina. A glicerina torna o óleo mais denso e viscoso. Durante o processo de transesterificação, a glicerina é removida do óleo vegetal, deixando o óleo mais fino e reduzindo a viscosidade. O processo de produção de biodiesel é composto das seguintes etapas: preparação da matéria-prima, reação de transesterificação, separação de fases, recuperação e desidratação do álcool, destilação da glicerina e purificação desse combustível renovável (Figura 4).

A reação de síntese, geralmente empregada a nível industrial, utiliza uma razão molar óleo:álcool de 1:6, na presença de aproximadamente 0,4% de catalisador, o excesso de álcool faz-se necessário devido ao caráter reversível da reação.

PROCESSO DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL



FIGURA 4. Esquema da produção do Biodiesel pelo processo de transesterificação. (Fonte: BIODIESELBR).

2.2.3.2 Matéria-prima para produção do biodiesel

Em todo o mundo, as matérias-primas graxas mais utilizadas para a produção de biodiesel são os óleos vegetais, a escolha de matéria-prima varia de uma localidade a outra (HAAS et al, 2006). As matérias-primas para a produção de biodiesel são: óleos vegetais, gordura animal, óleos e gorduras residuais. Óleos vegetais e gorduras são basicamente compostos de triglicerídeos, ésteres de glicerol e ácidos graxos (BIODIESELBR, 2006). O termo monoglicerídeos ou diglicerídeos refere-se ao número de ácidos. No óleo de soja, o ácido predominante é o ácido oléico, no óleo de babaçu, o láurico e no sebo bovino, o ácido esteárico. Algumas fontes para extração de óleo vegetal que podem ser utilizadas: babaçu, polpa do dendê, amêndoa do coco de dendê, amêndoa do coco de babaçu, semente de girassol, amêndoa do coco da praia, caroço de algodão, grão de amendoim, semente de canola, semente de maracujá, polpa de abacate, caroço de oiticica, semente de linhaça, semente de tomate e de nabo forrageiro. Como a produção de óleo varia com o local, no Brasil a produção de óleo vegetal pode ser observado na Figura 5. O diagrama demonstra que a produção de óleo de soja é maior que

qualquer outro, e sua utilização como matéria prima para o biodiesel também se faz em maior quantidade.

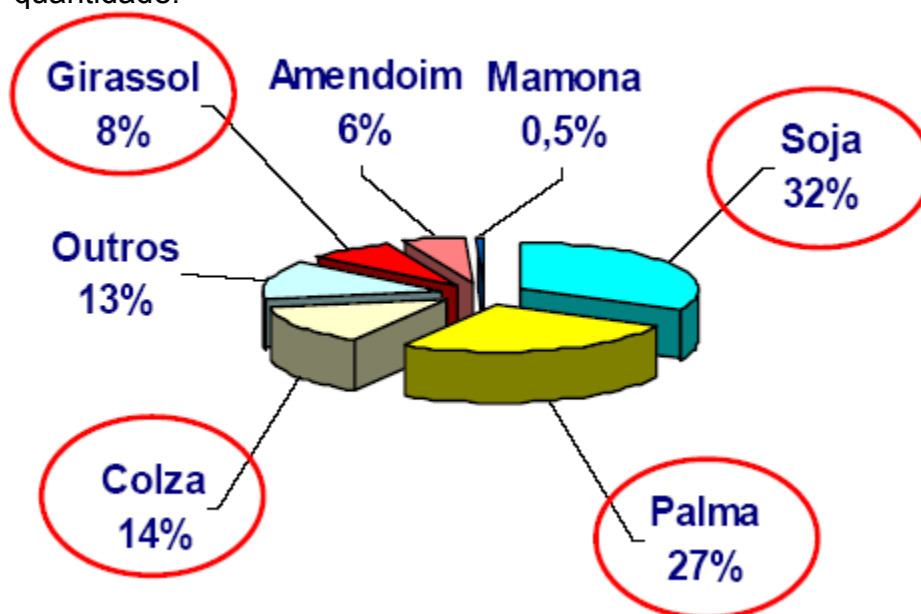


FIGURA 5. Produção de óleo vegetal. (Fonte: CRESTANA, 2005).

Mais o óleo de soja não é umas das oleaginosas que maior contém teor de óleo, observando a Tabela 1.

Porém é uma das plantas que possui o maior avanço tecnológico existente no país. Outro fato que também faz com que o óleo de soja seja usado na transesterificação é o fato de sua torta ser destinada a fabricação como ração animal, outra oleaginosa como a mamona possui maior teor de óleo, mas esta também possui uma toxina que impossibilita o uso de sua torta. Outras oleaginosas que também têm maior teor de óleo que a soja e não são utilizadas, devido não apresentarem a tão avançada tecnologia de produção como a soja.

TABELA 1. Teor de óleo em plantas oleaginosas.

Fonte de óleo	Teor de óleo (%)
Copra	66-68
Babaçu	60-65
Gergelim	50-55
Mamona	46-50
Polpa de palma (dendê)	45-50
Caroço de palma	45-50
Amendoim	45-50
Colsa	40-45
Girassol	35-45

Açafrão	30-35
Oliva	25-30
Fonte de óleo	Teor de óleo (%)
Algodão	18-20
Soja	18-20

(Fonte: CAMARGOS, 2005)

Entre as gorduras animais, destacam-se o sebo bovino, os óleos de peixes, o óleo de mocotó, a banha de porco, entre outros, como exemplos de gordura animal com potencial para produção de biodiesel. Os óleos e gorduras residuais, resultantes de processamento doméstico, comercial e industrial também podem ser utilizados como matéria-prima (BIODIESELBR, 2006). Os óleos de frituras representam um grande potencial de oferta. Um levantamento primário da oferta de óleos residuais de frituras, suscetíveis de serem coletados, revela um potencial de oferta no Brasil de superior a 30 mil toneladas por ano (FERRARI, 2004). Algumas possíveis fontes dos óleos e gorduras residuais são: lanchonetes e cozinhas industriais, indústrias onde ocorre a fritura de produtos alimentícios, os esgotos municipais onde a nata sobrenadante é rica em matéria graxa, águas residuais de processos de indústrias alimentícias (BIODIESELBR, 2006).

2.2.3.3 Catalisadores para produção do biodiesel

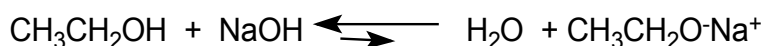
Os catalisadores utilizados são de natureza química e podem ser ácidos ou básicos. Catalisadores ácidos comumente utilizados incluem ácidos sulfúrico, clorídrico, sulfônicos orgânicos e incluindo aqui, ácidos de Lewis, como cloreto de alumínio. A transesterificação realizada com ácidos como catalisadores é extremamente mais lenta do que a realizada com catalisadores básicos, chegando a 4000 vezes para mesma quantidade de catalisador, mas é indicada nos casos em que há grande quantidade de umidade e de ácidos graxos livres no óleo (FUKUDA et al. 2001; MA & HANNA, 1999).

Álcalis utilizados como catalisadores na transesterificação incluem hidróxido de sódio, hidróxido de potássio, carbonatos, metóxido de sódio, etóxido de sódio, propóxido de sódio e butóxido de sódio (Figura 7). Devido às suas maiores eficiências como catalisador são mais utilizados comercialmente em comparação aos catalisadores ácidos. Catalisadores básicos apresentam problemas quando a umidade e o teor de ácidos graxos livres são altos, acima de 1 % e 0,5 % respectivamente. Alta umidade provoca reação de saponificação, que consome o catalisador, reduz sua eficiência, aumenta a viscosidade, favorece a formação de géis e dificulta a separação do glicerol. Quando o teor de ácidos graxos é superior a 0,5%, é necessário um aumento na quantidade de catalisador para compensar a formação de sabões (MA & HANNA, 1999; FUKUDA et al., 2001).

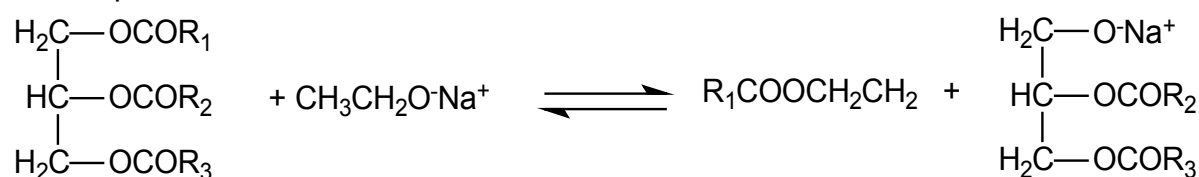
O uso de catalisadores como NaOH e KOH provocam a produção de água quando esses reagem com o álcool. Logo, metóxido de sódio e similares são preferidos. Com relação à razão molar, estudos indicam que a razão ideal para catalisadores básicos é de seis moles de álcool para um mol de triglicerídeo, ou

seja, 100% de excesso quando comparado com a quantidade estequiométrica (3:1). A quantidade de catalisador utilizada normalmente não ultrapassa 1% da massa de óleo (FUKUDA et al. 2001; MA & HANNA, 1999). O tempo de reação varia com o catalisador e com a temperatura. Para uma razão molar de 6:1 entre metanol e óleo e 0,5% de metóxido de sódio, a conversão para óleos de soja, coco, amendoim e girassol atingiu 98% após uma hora de reação a 60°C (CAMARGOS, 2005).

1a. Etapa



2a. Etapa



3a. Etapa

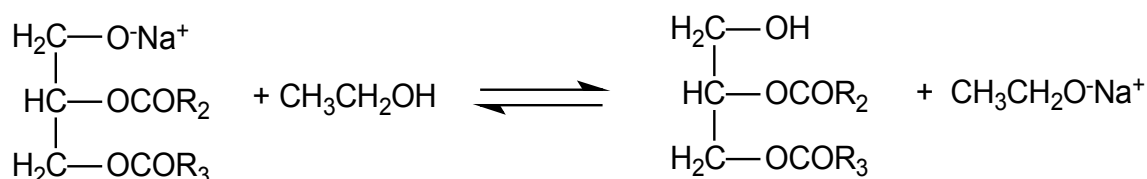


FIGURA 6. Mecanismo de produção de biodiesel com NaOH como catalisador (catálise básica). (FONTE: programa Chemistry Basic)

A metodologia comercial de obtenção utiliza frequentemente meios alcalinos para a transesterificação do óleo ou gordura (Figura 6), na presença de um álcool, produzindo ésteres metílicos (se o álcool for metanol) ou ésteres etílicos (caso seja etanol) de ácidos graxos e glicerol. Entretanto, esta metodologia apresenta alguns inconvenientes, como a dificuldade na recuperação do glicerol, o uso de catalisador alcalino que permanece no meio, o tratamento posterior dos efluentes alcalinos, a natureza fortemente energética do processo, a interferência dos ácidos graxos livres e a presença de água na reação. Recentemente, foi observado que, a catálise enzimática sintetiza especificamente ésteres alquílicos, e permite a recuperação simples do glicerol (OBREGÓN, 2007). A transesterificação de glicerídeos com alto conteúdo de ácidos graxos, permite total reação destes ácidos, e uso de condições brandas no processo, dá rendimentos de no mínimo 90%, o que torna uma alternativa comercial muito mais rentável (CAMARGOS, 2005). A maior parte das pesquisas sobre a transesterificação de óleos vegetais, para a obtenção de biodiesel, que utilizam a enzima comercial pura, em diversos meios reacionais (solventes, presença de aditivos, soluções polares-íons, fluídos supercríticos), ou fazendo uso da imobilização enzimática em suportes (celite e polímeros principalmente) (OBREGÓN, 2007). Também há estudos sobre novos aceptores do grupo acila, na presença de lipase de *Candida antarctica* imobilizada, e inibição da

lipase pelo glicerol. Entretanto, há poucos estudos que procurem a diminuição dos custos de enzimas puras e sobre as aplicações diretas de microorganismos em reações de transesterificação (OBREGÓN, 2007). O objetivo do trabalho é a obtenção de biocombustível a partir de óleos vegetais, tais como o óleo de soja e óleo de milho, utilizando diferentes catalisadores, a fim de verificar o melhor rendimento na reação de transesterificação. E analisar o processo de obtenção do biodiesel, calculando os rendimentos dos diferentes biodiesel obtidos.

3. METODOLOGIA

3.1 OBTENÇÃO DO BIOCOMBUSTÍVEL

O experimento foi executado no ano de 2007, no Laboratório de Fluorescência e Ressonância Eletrônica Magnética (LAFLURPE) na Universidade Estadual de Londrina (UEL) em Londrina – PR. A partir da estequiometria da reação, determinou-se a quantidade de álcool a ser adicionado, sendo que para cada mol de óleo vegetal foram colocados seis mols de álcool etílico. Cuidadosamente adicionou-se 0,5% em peso de catalisador (m/m), ao álcool etílico (Nuclear, PM 46,72 e 99,5 % de pureza), inserindo-o a mistura em um balão de fundo chato com três bocas, acoplado na boca central a um condensador de Allihn tipo bola de 200mm, em uma das bocas lateral acoplou-se um termômetro de mercúrio com junta esmerilhada (Incoterm) (GUEDES, 1989), coloca-se esse sistema em mesa agitadora com aquecimento (Tecnal). Pesou-se o óleo vegetal tendo também a estequiometria da reação como base, colocando-o em béquer e aquecendo-o até atingir uma temperatura de 45°C, adicionou-se o óleo aquecido a mistura catalisador e álcool, gota a gota por meio de um funil de adição com equalizador de pressão, aumentou-se a temperatura da reação para cerca de 65 e 70°C e deixou-se nesta faixa de temperatura por duas horas com agitação constante (Figura 7). Após foi transferida para um funil de decantação, deixando em repouso por 12 horas.

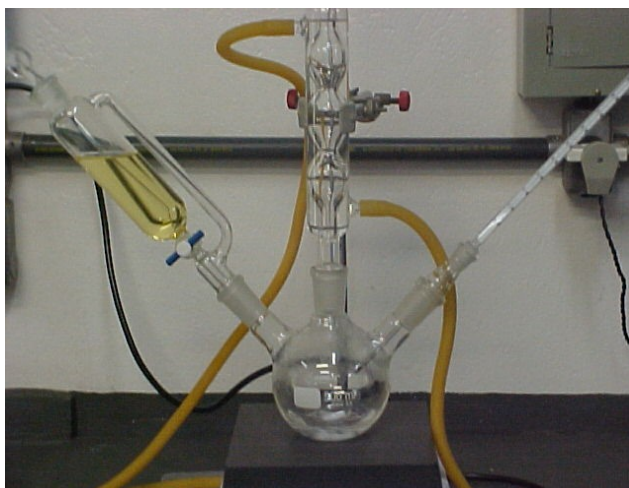


FIGURA 7. Sistema para reação de refluxo da obtenção do biodiesel.

Após a decantação separa-se a fase inferior (fase mais densa), supostamente glicerol, da fase superior (fase menos densa) que é denominada biodiesel (Figura 8a).

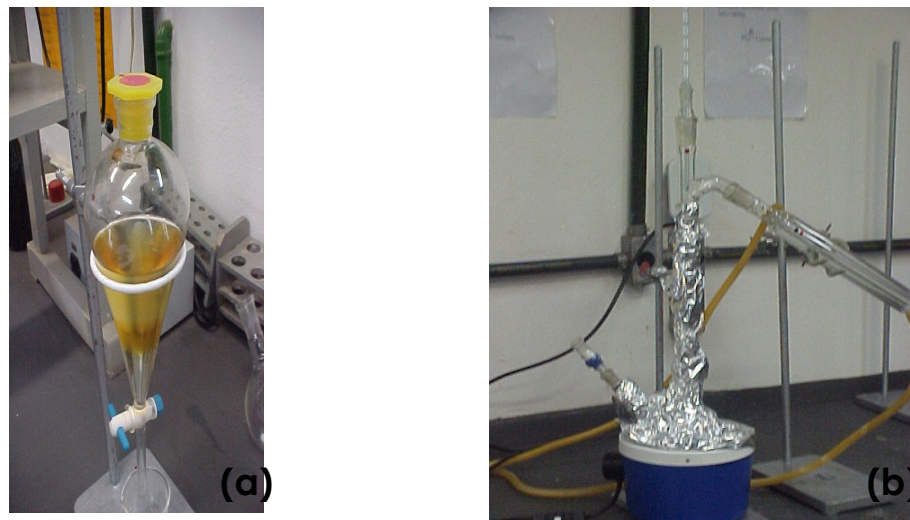


FIGURA 8. (a) Separação de fases, (b) Sistema de destilação para recuperação do excesso de álcool no biodiesel.

Destilamos a fase superior para recuperação do excesso de álcool etílico, a fim de obter um biodiesel mais puro. Para isso, colocou-se o biodiesel em um balão de fundo redondo de duas bocas acoplado em uma das bocas um sistema de destilação, e em outra uma válvula de segurança pra evitar aumento de pressão no sistema, sendo que nesta vidraria havia sílica azul para evitar a entrada de umidade na reação (Figura 8b).

Os óleos vegetais utilizados no trabalho foram óleo de soja e óleo de milho, ambos cedidos pela Caramuru Alimentos S.A..

Os catalisadores utilizados no procedimento são hidróxido de sódio P.A. (Biotec, PM 40,00 e 98% de teor), hidróxido de potássio P.A. (Vetec, PM 56,11 e 98% de teor), sódio metálico em pedaços (Vetec, PM 84,93 e 99% de teor) e Cloreto de Alumínio anidro puríssimo (Biotec, PM 133,34 e 98% de teor).

Em todo o procedimento, as amostras foram pesadas a fim de calcular o rendimento final da reação.

3.1.1 Índice de acidez (IA)

Foi definido como o número de mg de KOH necessária para neutralizar os ácidos livres de 1g de amostra. O índice de acidez revela o estado de conservação. Pode ser expresso também em mL de solução normal por cento de v/p ou g de ácido oléico por cento p/p, segundo a Portaria N° 255, de 15 de setembro de 2003 da ANP o biodiesel, não pode ter índice de acidez maior que 0,80 mg KOH/g ou 3% g de ácido oléico.

Pesa-se 2g de amostra de Biodiesel, em um erlenmeyer, adiciona-se 25 mL da solução éter-álcool (2 + 1). Agita-se a mistura e adiciona duas gotas de indicador fenolftaleína. Titula-se a mistura com hidróxido de sódio 0,1M até a coloração rósea.

Cálculo para o *IA*:

$$IA = \frac{V_{gasto} \times f \times \left(\frac{282}{1000}\right) \times 100 \times M}{\text{peso da amostra}} \quad (\text{eq. 1})$$

V_{gasto} = Volume gasto de hidróxido de sódio na titulação;

f = Fator de correção da solução de hidróxido de sódio;

$\left(\frac{282}{1000}\right)$ = Equivalente de ácido oléico;

M = Molaridade da solução de hidróxido de sódio.

3.1.1.1 Preparo de soluções para o *IA*

Solução de éter-álcool (2 + 1) neutra:

Adicionou-se duas alíquotas do Éter Etilico P.A. (Nuclear, PM 74,12 e 99,8 de pureza) P.A. e uma alíquota de álcool etílico em proveta de 50 mL.

Solução alcoólica de fenolftaleína a 1%:

Pesou-se 1g de fenolftaleína e dissolve-se em 100 mL de álcool etílico.

Solução de Biftalato de Potássio de 0,1M:

Pesou-se 2,042g de biftalato de potássio P.A. (Vetec, PM 204,24 e 98% de teor) e dissolveu-se em 100 mL de água destilada.

Solução de Hidróxido de Sódio 0,1M:

Pesou-se 4 g de Hidróxido de Sódio P.A. (Biotec, PM 40,00 e 98% de teor), dissolveu-se em 1000 mL de água destilada. Padronizou-se essa solução com solução de biftalato de potássio 0,1M.

3.1.2 Cromatografia em camada delgada

A cromatografia em camada delgada consiste na separação dos componentes de uma mistura através da migração diferencial sobre a camada delgada de adsorvente retido sobre uma superfície plana (COLLINS et al., 2006). O processo de separação está fundamentado, principalmente, no fenômeno de adsorção, que consiste num aumento da concentração de uma substância na superfície de um sólido (AQUINO NETO & NUNES, 2003).

Preparou-se uma emulsão de sílica adicionando-se 12 gramas de sílica gel 60 G (Vetec) a 25 mL de água destilada, em almofariz de porcelana, misturando-se até obter uma pasta homogênea. A emulsão foi depositada em placas de vidro (10x10 cm) com ajuda de um aplicador mecânico, obtendo-se uma camada sólida com 5 mm de espessura. As placas cromatográficas foram mantidas em estufa (Odontobrás EL - 1.4) a 100°C até a sua utilização.

3.1.2.1 Preparo e aplicação

Foram preparadas soluções de Biodiesel na concentração de 1mmol/L em éter etílico grau PA. Em seguida, aplicou-se com ajuda de um capilar de vidro de 1 mm de diâmetro interno, uma gota de cada solução na placa, com distância de 2 cm entre cada aplicação e a uma distância de 2 cm da borda inferior da placa. Após aplicação coloca-se as placas em cuba de vidro saturada com 80 mL de Hexano (Nuclear, PM 86,18 e 98,5% de pureza), 20 mL de Éter Etílico (Nuclear, PM 74,12 e 99,8 de pureza) e 10 ml de Ácido Acético Glacial (Synth, PM 60,05 e 99,7% de pureza), permanecendo na mesma cerca de 15 minutos. As placas foram retiradas da cuba e levadas para uma estufa de revelação sendo usado como revelador a vanilina.

3.1.3 Análise do biocombustível por espectroscopia de absorção no infravermelho

O biodiesel foi analisado por espectroscopia de absorção no infravermelho em equipamento *Shimadzu* FTIR-8300. O espectro de transmitância foi registrado entre 4000 e 400 cm^{-1} a partir de um filme do biocombustível depositado entre placas de KBr.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERÍSTICAS GERAIS DO BIODIESEL

Como o biodiesel é produto da transesterificação do óleo vegetal com álcool, na presença de um catalisador básico ou ácido, ele possui aspecto límpido, isento de impurezas de coloração amarela. O biodiesel é miscível em óleo diesel em quaisquer proporções. Esta propriedade levou ao uso de uma mistura binária diesel/biodiesel, ao invés de se usar o biodiesel puro. Essas misturas são designadas pela quantidade de biodiesel colocado na mistura, como por exemplo B20, que representa a mistura de 20% de biodiesel (ANP, Portaria N° 255, de 15 de setembro de 2003). O biodiesel pode ser definido como sendo um mono-álquiléster de ácido graxos, como se encontra registrado na “*Environment Protection Agency – EPA – USA*”, sendo derivados de fontes renováveis, como óleos vegetais e gorduras animais (MONYEM et al., 2001), obtidos por processo de transesterificação, no qual ocorre a transformação de triglicerídeos em moléculas menores de ésteres de ácido graxos (ENCINAR et al., 2002), a ser usado como mescla com óleo diesel (ANP, 2003). No processo de obtenção do biodiesel, uma das características que pode-se observar foi a mudança de coloração da reação, onde a mudança de coloração do biodiesel obtido de óleo de soja é instantâneo a adição do óleo, sendo amarelo passando para verde e voltando para amarelo, já no de óleo de milho a coloração verde só aparece após ter inserido cerca de 75% de volume do óleo no meio reacional. Outro aspecto que também se deve considerar é o fato do biodiesel estar relacionado à redução da poluição atmosférica, pois considera-se que a quantidade de CO_2 eliminada em sua queima é reabsorvida pela planta na sua fase de crescimento, fechando assim o ciclo.

4.2 RENDIMENTO DO BIODIESEL

O cálculo de rendimento serviu para verificar qual dos óleos vegetais e qual dos catalisadores tiveram o melhor rendimento em biodiesel, e o calculo está referido a todo processo. Indica também a quantidade de óleo vegetal que reagiu para formar o biodiesel. As tabelas 2 e 3 indicam esses rendimentos.

TABELA 2. Valores de rendimento para biodiesel derivado de óleo de soja

	Soja c/ NaOH	Soja c/ KOH	Soja c/ KOH/NaOH	Soja c/ Na ⁰	Soja c/ AlCl ₃
% de Biodiesel	94,47	94,32	97,82	93,05	92,1
Óleo que reagiu (g)	90,23	90,3	93,4	90,24	87,88

TABELA 3. Valores de rendimento para biodiesel derivado de óleo de milho

	Milho c/ NaOH*	Milho c/ KOH*	Milho c/ KOH/NaOH*	Milho c/ AlCl ₃ *
% de Biodiesel	93,81	92,22	94,87	91,60
Óleo que reagiu (g)	89,59	88,38	90,47	87,38

Observa-se pelas tabelas que o biodiesel obtido a partir do óleo de soja possui maior rendimento, quando comparado ao óleo de milho. Quando a comparação se dá entre os catalisadores, a mistura binária forneceu rendimento mais expressivo, isso se dá talvez por uma maior concentração de formação de etóxido no meio reacional, ajudando assim o processo de obtenção do biodiesel. O cloreto de alumínio apresentou menor rendimento em ambos processos, devido ao fato do alumínio ser estéricamente impedido por ser de maior volume, dificultando o mecanismo da reação.

4.3 ÍNDICE DE ACIDEZ (IA)

As tabelas 4 e 5 mostram os valores do Índice de acidez (IA) para o biodiesel obtido utilizando óleos de soja e milho, respectivamente, com diferentes catalisadores. Os valores de índice de acidez foi calculado usando a equação 1.

TABELA 4. Valores de Índice de acidez para biodiesel obtido com óleo de soja.

	Soja c/ NaOH*	Soja c/ KOH*	Soja c/ KOH/NaOH*	Soja c/ Na ⁰ *	Soja c/ AlCl ₃ *
IA*	0,135	0,133	0,13	0,134	92,1

* expresso em g de ácido oléico por cento

TABELA 5. Valores de Índice de acidez para biodiesel obtido com óleo de milho.

	Milho c/ NaOH*	Milho c/	Milho c/	Milho c/
--	----------------	----------	----------	----------

		KOH*	KOH/NaOH*	AlCl ₃ *
IA*	0,13	0,13	0,265	0,15

* expresso em g de ácido oléico por cento

Considerando que a Portaria nº 255, de 15 novembro de 2003 da ANP, indica que o limite máximo de IA é de 0,80 mg KOH/g de óleo ou 3% em massa, assim os valores observados na tabela 4 e 5 estão abaixo do limite permitido.

4.4 CROMATOGRAFIA EM CAMADA DELGADA

Caracteriza-se a separação dos analitos através do fator de retardamento (R_f ; Equação 2), isto é, a distância percorrida por um soluto em relação à frente do solvente, que, por sua vez, depende da viscosidade, tensão superficial e natureza química da fase (AQUINO NETO e NUNES, 2003).

$$R_f = \frac{\text{distância percorrida pelo soluto}}{\text{distância percorrida pelo solvente}} \quad (\text{eq 2})$$

A Tabela 6 lista os valores de R_f para cada Biodiesel obtido a partir do óleo vegetal de soja, utilizando a equação 2.

TABELA 6. Valores de R_f para biodiesel obtido com óleo de soja.

	Padrão		Soja c/ NaOH		Soja c/ KOH		Soja c/ KOH/NaOH		Soja c/ Na ⁰		Soja c/ AlCl ₃	
	1 ^a	2 ^a	1 ^a	2 ^a	1 ^a	2 ^a	1 ^a	2 ^a	1 ^a	2 ^a	1 ^a	2 ^a
M*	1 ^a	2 ^a	1 ^a	2 ^a	1 ^a	2 ^a	1 ^a	2 ^a	1 ^a	2 ^a	1 ^a	2 ^a
R_f	0,5	0,8	0,5	0,8	0,6	0,8	0,5	0,8	0,5	0,8	0,5	0,8

* Mancha

A Tabela 7 lista os valores de R_f para cada Biodiesel obtido a partir do óleo vegetal de milho, utilizando a equação 2.

TABELA 7. Valores de R_f para biodiesel obtido com óleo de milho.

	Padrão		Milho c/ NaOH		Milho c/ KOH		Milho c/ KOH/NaOH		Milho c/ AlCl ₃	
	1 ^a	2 ^a	1 ^a	2 ^a	1 ^a	2 ^a	1 ^a	2 ^a	1 ^a	2 ^a
M*	1 ^a	2 ^a	1 ^a	2 ^a	1 ^a	2 ^a	1 ^a	2 ^a	1 ^a	2 ^a
R_f	0,6	0,9	0,6	0,9	0,6	0,9	0,6	0,9	0,6	0,9

* Mancha

Pela análise das tabelas 6 e 7 e levando-se em consideração que a fase estacionária utilizada (sílica) é caracteristicamente polar e a fase móvel (hexano/éter etílico/ácido acético glacial), apolar pode-se constatar que nos casos onde o valor de R_f é maior (maior distância percorrida pelo soluto) tem-se um maior número de compostos apolares (maior afinidade com a fase móvel, apolar). Sendo assim com o valor do R_f determinado, tanto do padrão industrial como dos biodiesel obtido neste trabalho, pode-se afirmar que trata-se uma substância semelhante, logo o biocombustível obtido com óleo vegetal é realmente um biodiesel ou alquil-éster,

possui os mesmos valores R_f . A figura 9 mostra a cromatografia em camada delgada depois de revelada.

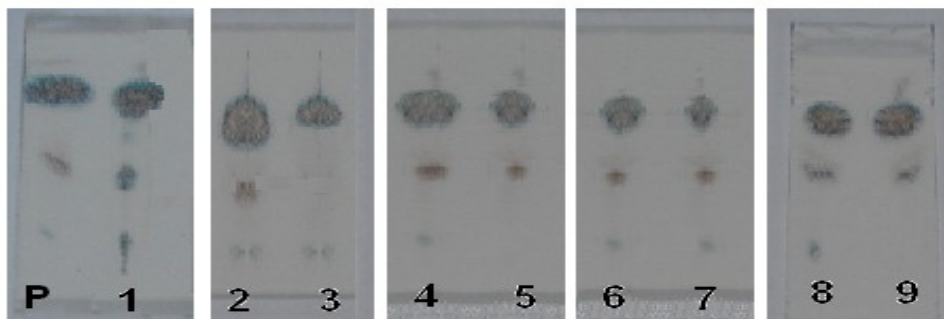


FIGURA 9. Cromatografia em camada delgada do biodiesel, em placas de sílica.

* P = padrão, (1) Milho c/ NaOH, (2) Milho c/ $AlCl_3$, (3) Milho c/ KOH/NaOH, (4) Milho c/ KOH, (5) Soja c/ Na^0 , (6) Soja c/ KOH, (7) Soja c/ $AlCl_3$, (8) Soja c/ NaOH e (9) Soja c/ KOH/NaOH

4.5 ANÁLISE POR ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NO INFRAVERMELHO DO BIOCOMBUSTÍVEL

A espectroscopia de absorção no infravermelho foi utilizada para identificar a natureza química dos constituintes do biodiesel. Os biocombustível analisados por espectroscopia de absorção no infravermelho têm um exemplo do como foi o perfil do espectro ilustrado na figura 10. Os grupamentos característicos do biocombustível estão listados na Tabela 8.

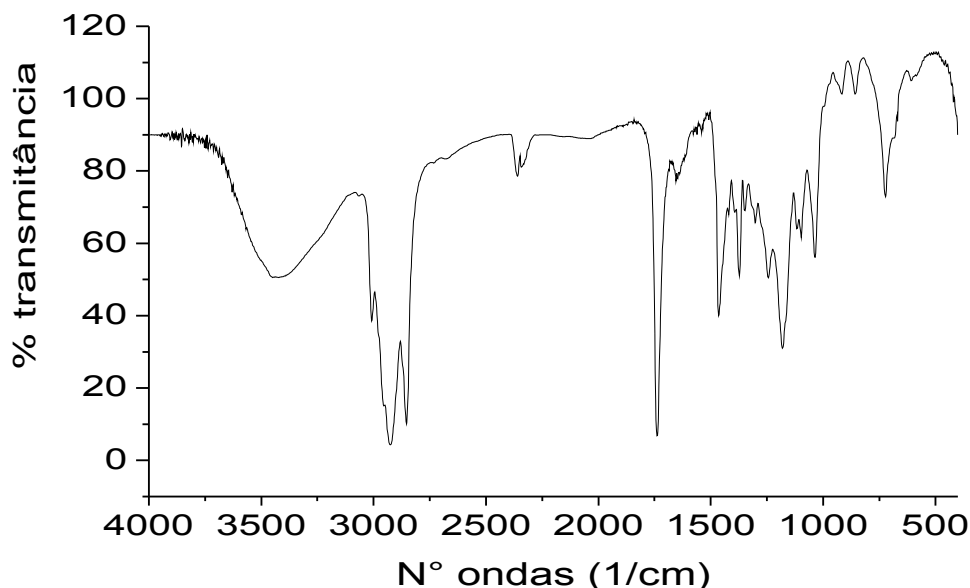


FIGURA 10. Espectro de absorção no infravermelho do biodiesel obtido a partir do óleo de soja com NaOH.

Na Tabela 8 estão representados os grupos funcionais identificados no biodiesel. A presença de longas cadeias carbônicas é verificada pela vibração C-H de alifáticos entre 3000 e 2800 cm^{-1} , e pela deformação C-H em 1515 cm^{-1} e 1463

cm⁻¹. A banda em 1750 cm⁻¹ representa o estiramento C=O indicando a presença de éster. As bandas entre 1300 cm⁻¹ e 950 cm⁻¹ são decorrentes do estiramento C-O de ácidos carboxílicos e ésteres. A presença de mais de quatro carbonos sp² conjugado é indicado pela banda correspondente ao movimento tesoura ordenado das ligações C-H em movimento sincronizados entre 750-700 cm⁻¹.

TABELA 8. Caracterização de constituintes do biodiesel por FT-IR

nº de onda (cm ⁻¹) (literatura)*	nº de ondas (cm ⁻¹) Biodiesel	Grupo característico	Classe dos compostos
3600-3300	3420	O-H	Ácidos carboxílicos, álcoois
3000-2840	3010, 2940, 2821	C-H	Alcanos
1750-1730	1750	C=O	Ester
1500-1400	1485, 1365	C-H	Alcanos
1300-1000	1185, 1054	C-O	Ácidos carboxílicos, esteres
750-700	740	C-H	Carbono sp ² conjugado

*(SILVERSTEIN e WEBSTER, 2000).

Os espectros foram apresentados no intuito de demonstrar a obtenção do biodiesel tanto obtido de óleo de soja como de óleo de milho, neles são indicados as vibrações dos grupamentos presentes no biodiesel, assim podemos dizer qual é a estrutura do produto. Porém houve a presença de uma banda entre 3300-3600 cm⁻¹ que é característica de ácidos carboxílicos e grupos alcoólicos. Tal banda originou uma dúvida a respeito do material analisado, pois poderia ser de ácidos carboxílicos remanescentes ou mesmo de restos de álcool etílico usados na reação. A placa onde se armazena o material analisado foi então colocada no aparelho de infravermelho e forneceu o espectro a seguir:

Fez-se um espectro (figura 11) somente da placa de KBr, afim de identificar uma possível contaminação de água, justificando-se assim a banda de absorção entre 3300- 3600 cm⁻¹.

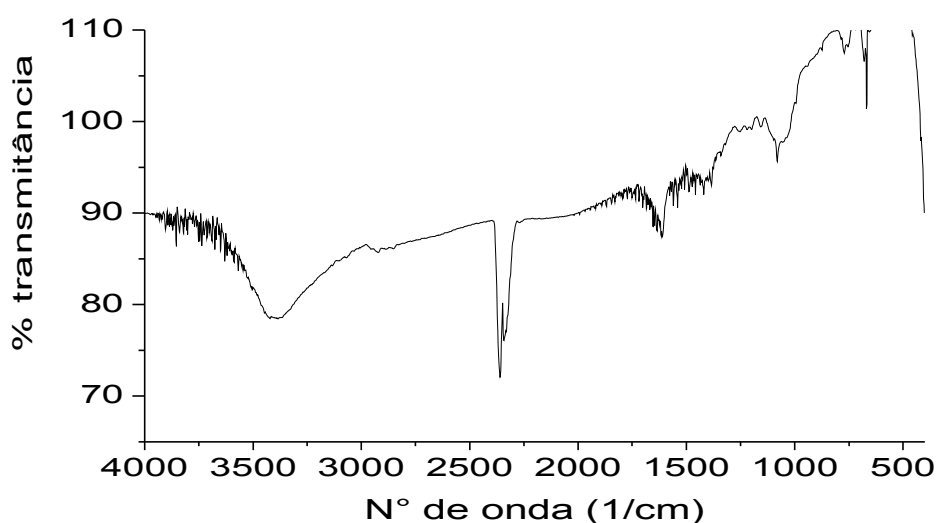


FIGURA 11. Espectro de absorção da placa de KBr no infravermelho.

TABELA 9. Caracterização da placa de KBr por FT-IR

nº de onda (cm ⁻¹) (literatura)*	nº de ondas (cm ⁻¹) Biodiesel	Grupo característico	Classe dos compostos
3600-3300	3420	O-H	Ácidos carboxílicos, álcoois
1410-1300	1400, 1334	C-O	Ácidos carboxílicos, esteres

Na Tabela 9 estão representados os grupos funcionais identificados na placa de KBr. A presença de álcoois, ácidos carboxílicos e moléculas de água são indicados pela banda correspondente ao estiramento de O-H entre 3600-3300 cm⁻¹. As bandas entre 1410 cm⁻¹ e 1300 cm⁻¹ são decorrentes do estiramento da ligação C-O no gás carbônico presente na atmosfera dentro do aparelho. O espectro da figura 20 foi apresentado a fim de justificar o aparecimento da banda entre 3600 cm⁻¹ a 3300 cm⁻¹, pois o biodiesel não apresenta ligação O-H, para que haja essa banda nos espectros, é possível que a banda representada seja devido a presença de moléculas de água no retículo da placa de brometo de potássio.

5. CONCLUSÃO

O fato do biodiesel ser proveniente de uma fonte renovável, matéria prima abundante no Brasil, torna seu estudo interessante, desde a consideração do aspecto social, como principalmente o aspecto econômico, sendo a redução da dependência externa de importação do óleo diesel pelo país, o fato mais importante, faz com que seja estimulado o uso do biodiesel em mistura com o óleo diesel. A obtenção de biodiesel a partir do óleo de soja fornece maior rendimento, maior que 94% de obtenção, quando comparado ao óleo de milho, este rendimento é menor devido ao óleo de milho possuir uma menor quantidade de ácido linoléico em sua composição. O uso de catalisador é necessário para que acelere a reação, observou que catalisadores básicos, tais como Hidróxido de Sódio, Hidróxido de Potássio e Epóxido de Sódio apresentam maior rendimento do que o catalisador ácido o Cloreto de Alumínio e a mistura binária de catalisadores básicos (NaOH/KOH) na proporção 1:1 dão maior rendimento de quando é usado um único catalisador básico. O catalisador ácido apresenta menor rendimento devido ser estéricamente impedido. São necessários mais estudos com catalisadores principalmente ácidos, para complementação. O biodiesel tem importante papel tanto para o ambiente quanto para a economia, além de ter o aspecto social de sua produção, amplamente apoiado pelo governo federal, assim suas pesquisas tornam-se interessantes ao país.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANP, AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO; Portaria N° 255, de 15 de setembro de 2003; **Especificação para o biodiesel puro a ser adicionado ao óleo diesel automotivo**. Disponível em: http://www.perkinelmer.com.br/downloads/biodiesel/ANP%20Portaria%20255_2003.pdf Acesso em: 15/08/2006.

AQUINO NETO, F. D.; NUNES, D. S. S. **Cromatografia: princípios básicos e técnicas afins**. Rio de Janeiro: Interciência, 2003.

BIODIESELBR (Org.). **MATÉRIA PRIMA PARA BIODIESEL**. Disponível em: <<http://www.biodieselbr.com/plantas/oleaginosas.htm>>. Acesso em: 16 nov. 2006.

BIODIESELBR. **Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel**. Disponível em: <<http://www.biodieselbr.com/biodiesel/mundo/biodiesel-no-mundo.htm>>. Acesso em: 20 nov. 2007.

BIODIESELBR. **Processo de Produção de Biodiesel: TRANSESTERIFICAÇÃO**. Disponível em: <<http://www.biodieselbr.com/biodiesel/processo-producao/biodiesel-processo-producao.htm>>. Acesso em: 27 maio 2007.

CAMARGOS, Rodrigo Ribeiro da Silva. **AVALIAÇÃO DA VIABILIDADE DE SE PRODUZIR BIODIESEL ATRAVÉS DA TRANSESTERIFICAÇÃO DE ÓLEO DE GRÃOS DE CAFÉ DEFEITUOSOS**. 2005. 105 f. Dissertação (Mestre) - Curso de Engenharia Química., Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2005.

COLLINS, C. H.; BRAGA, G. L.; BONATO, P. S. **Fundamentos de cromatografia**. Campinas: Editora da Unicamp, 2006.

CRESTANA, Sílvio. **MATÉRIAS-PRIMAS PARA PRODUÇÃO BIODIESEL: PRIORIZANDO ALTERNATIVAS**. In: **COMBUSTÍVEIS ALTERNATIVOS, VISÃO, ESPECTATIVAS E SOLUÇÕES**. São Paulo, 2005. p. 130-142.

ENCINAR, J. M. et al. Preparation and properties of biodiesel from cynara cardunculus L. oil. **Industrial & Rngneering Chemistry Reseach**, v. 38, n. 9, p.2927-2931, 1999.

FAAIJ, A.; WALTER, A.; BAUEN, A.; BEZZON, G.; ROCHA, J. D.; MOREIRA, J. R. CRAIG, K. R.; OVEREND, R. P.; BAIN, R. L. Novas Tecnologias para os Vetores Modernos de Energia de Biomassa. In: ROSILLE-CALLE, F.; BAJAY, S. V.; ROTHMAN, H. **Uso da biomassa para produção de energia na indústria brasileira**. Campinas: Editora da UNICAMP, 2005. p. 339-411.

FERRARI, Roseli Aparecida; OLIVEIRA, Vanessa da Silva; SCABIO, Ardalla. Biodiesel de soja: Taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físico-química e consumo em gerador de energia. **Química Nova**, São Paulo, v. 28, n. 1, p.19-23, 2005. Jan/fev.

FUKUDA, Hideki; KONDO, Akihiko; NODA, Hide0. Biodiesel Fuel Production by Transesterification of Oils. **Journal Of Bioscience And Bioengineefxng**, v. 92, n. 5, p.405-416, 2001.

GAZZONI, Décio Luiz. **História e Biodiesel**. Disponível em: <<http://www.biodieselbr.com/biodiesel/historia/biodiesel-historia.htm>>. Acesso em: 15 out. 2007.

GUEDES, Carmen Luisa Barbosa. **FOTO – OXIGENAÇÃO SENSIBILIZADA DE RICINOLEATO DE METILA**: Estudo Visando Aproveitamento de Óleo de mamona. 1989. 188 f. Dissertação (Mestre) - Curso Química. Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 1989.

HAAS, Michael J.; FOGLIA, Thomas A.. Matérias primas alternativas e tecnologias para produção de biodiesel. In: KNOTHE, Gerhard et al. **Manual de Biodiesel**. São Paulo: Edgard Blücher, 2006. p. 46-66.

HANSEN, A. C.; ZHANG, Q.; LYNE, P. W. L. Ethanol-diesel fuel blends – a review. **Bioresource Technology**, 2005, 96, p.277-285.

HOLANDA, Aristo. **Biodiesel e inclusão social**. Brasília: Câmara dos Deputados, 2004. 212 p.

HUBER, G. W.; IBORRA, S.; COMA, A. Synthesis of transportation fuels from biomass: chemistry, catalysis, and engineering. **Chemical Reviews**, 2006, 106, p.4044-4098.

KNOTHE, Gerhard; GERPEN, Jon Van; KRAHL, Jürgen; RAMOS, Luiz Pereira. **Manual de Biodiesel**. São Paulo: Edgard Blücher, 2006. 340 p.

MME (Ministério das Minas e Energia). Governo Federal Autoriza **Uso Comercial do Biodiesel**. Disponível em: < <http://www.abic.com.br/> >. Dezembro de 2004. Acesso em 17 de Abril de 2006.

MA, Fangrui; HANNA, Milford A.. Biodiesel production: a review. **Bioresource Technology**, v. 70, n. 1, p.1-15, 1999.

MONYEM, Abdul; GERPEN, Jon H. Van. The effect of biodiesel oxidation on engine performance and emissions. **Biomass and Bioenergy**, v. 20, n. 4, p.317-325, 2001.

OBREGÓN, Celina Luízar. **Obtenção de biodiesel através da transesterificação enzimática**: energia alternativa para auto-desenvolvimento . BiodieselBR. Disponível em: <<http://www.biodieselbr.com/biodiesel/processo-producao/transesterificacao-enzimatica.htm>>. Acesso em: 27 maio 2007.

ÖZÇİMEN, D.; KARAOSMANOĞLU, F. Production and characterization of bio-oil and biochar from rapessed cake. **Renewable Energy**, 2004, 29, p.779-787.

PARENTE, Expedito José de Sá. **Biodiesel**: uma aventura tecnológica num país engraçado. Fortaleza: EUFC, 2004. Disponível em: <<http://www.xitizap.com/Livro-Biodiesel.pdf>>. Acesso em: 14 maio 2005.

PÜTÜN, A. E.; APAYDM, E.; PÜTÜN, E. Rice straw as a bio-oil source via pyrolysis and steam pyrolysis. **Energy**, 2004, 29, p.2171-2180.

PÜTÜN, A. E.; ÖZCAN, A.; GERÇEL, H. F.; PÜTÜN, E. Production of biocrudes from biomass in a fixed-bed tubular reactor: product yields and compositions. **Fuel**, 2001, 80, p.1371-1378.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X. **Identificação Espectrofotométrica de Compostos Orgânicos**. 6. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2000.

SONG, C.; HU, H.; ZHU, S.; WANG, G.; CHEN, G. Nonisothermal catalytic liquefaction of corn stalk in subcritical and supercritical water. **Energy and Fuels**, 2004, 18, p.90-96.

TASHTOUSH, G. M.; AL-WIDYAN, M. I.; AL-JARRAH, M. M. Experimental study on evaluation and optimization of conversion of waste animal fat into biodiesel. **Energy Conversion and Management**, 2004, 45, p. 2697- 2711.

TORRES, Bayardo Baptista. Coordenador (Org.). **BRASIL/SÃO PAULO I escola de verão em química verde**. São Paulo: Eups, 2007. 53 p.