

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA

INSTITUTO DE QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO

LABORATÓRIO DE MATERIAIS E COMBUSTÍVEIS

**PRODUÇÃO E ANÁLISES DE BIO-ÓLEO E BIODIESEL UTILIZANDO
OLEAGINOSAS QUE POSSAM CONTRIBUIR PARA O AUMENTO DA
MATRIZ ENERGÉTICA RENOVÁVEL BRASILEIRA**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

OSVALDO KOJIRO IHA

Bacharel em Química

Orientador: Prof. Paulo Anselmo Ziani Suarez

Brasília – DF

2010

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO
LABORATÓRIO DE MATERIAIS E COMBUSTÍVEIS

**PRODUÇÃO E ANÁLISES DE BIO-ÓLEO E BIODIESEL UTILIZANDO
OLEAGINOSAS QUE POSSAM CONTRIBUIR PARA O AUMENTO DA
MATRIZ ENERGÉTICA RENOVÁVEL BRASILEIRA**

*Dissertação de Mestrado, área de
concentração Físico-Química,
apresentada ao Instituto de Química
da Universidade de Brasília, como
requisito parcial para a obtenção do
título de Mestre em Química.*

OSVALDO KOJIRO IHA

Bacharel em Química

Orientados: Prof. Paulo Anselmo Ziani Suarez

Brasília - DF

2010

Folha de aprovação

Dedicatória

“A boa ação de uma única pessoa pode mudar o mundo.”

“A mudança ocorrida em uma única pessoa pode desencadear uma grande transformação no mundo. O país melhora proporcionalmente às boas ações que cada cidadão pratica. Melhorando seu próprio país, a pessoa contribui também para a melhora do mundo, qualquer um pode começar sozinho. Se ninguém tomar a iniciativa, nada acontecerá.”

Seicho Taniguchi.

Dedico esta frase e este trabalho em especial aos meus pais e avôs que me ensinaram a melhorar e preocupar não apenas comigo, mas também com todos que estão a minha volta, pois a atitude de um indivíduo pode fazer a diferença.

Agradecimento

Inicialmente gostaria de agradecer aos meus pais pela educação, conhecimento, amor e a oportunidade de poder estudar e crescer como pessoa, pois sem o apoio deles nada disso seria possível. Agradeço aos meus irmãos pela ajuda e convivência além do apoio, ao meu tio Kazuo e a Denise pela força e apoio em todos esses anos. E gostaria de agradecer a Denise Masuda por toda força e ajuda nestes dois anos de mestrado.

Gostaria de agradecer ao Professor Paulo Suarez e ao Professor Joel Rubim pela orientação e por terem dado a oportunidade de trabalhar e fazer as pesquisas no Laboratório de Materiais e Combustíveis desde a minha graduação. Gostaria de agradecer também aos professores da banca examinadora, a prof^a Simoni, ao prof^o Fabrício e ao prof^o Alexandre.

Ao meu grande amigo Hugo Ramalho (Punk), pela amizade de graduação, Pós-Graduação e de LMC. Agradeço muito pela ajuda nos meus experimentos. Ao Andre Luiz (Cabelo) por ter me ensinado durante a graduação assim como à Juliana. E claro, não poderia deixar de agradecer ao Flávio e a Moema que trabalharam comigo e ajudaram nas reações e análises durante o meu trabalho.

Gostaria de agradecer a todos os meus amigos de taiko e kendo, em especial ao Thiago Masuda pelo apoio durante todos esses anos de amizade.

Agradeço ao Marcelo, Myller, Karlla, Melqui, Vanda, Vianeí, que me ajudaram no laboratório tanto no entendimento como na manipulação dos equipamentos assim como nos experimentos.

Gostaria de agradecer a todos os amigos de laboratório: Fábio, Ivan, Gustavo, Gisele, Kênia, David, Fernando, Alexandre e aos que por ventura esqueci-me de mencionar.

A todos os colegas e funcionários do Instituto de Química da UnB.

E por fim agradeço a IQ-UnB, a CNPq, a EMBRAPA pelas bolsas de pesquisa e pelo apoio financeiro, MDA, MCT, Finatec.

Resumo

Este trabalho relata a pesquisa visando à obtenção de um combustível alternativo, bio-óleo e biodiesel (B100), obtido por processo de craqueamento e transesterificação de óleos e gorduras vegetais com o intuito de encontrar uma fonte energética que possa contribuir e até substituir o biocombustível produzido de óleo de soja por uma fonte com menor importância alimentícia e que seja capaz de suprir a demanda de energia renovável no Brasil. Com isso foram utilizados os óleos, de nabo forrageiro e macaúba, e as gorduras, de andiroba e tucumã. Com estas matérias-primas foi produzido o bio-óleo e o transesterificado. O primeiro é um produto constituído essencialmente por hidrocarbonetos, muito semelhante ao diesel de petróleo, ainda não normatizado pela ANP, com interesse maior em contribuir no abastecimento de comunidades com dificuldade de aquisição dos combustíveis derivados de petróleo, como o interior da Amazônia. Os bio-óleos derivados destas matérias-primas apresentaram resultados satisfatórios com exceção da densidade a 15 °C dos derivados de andiroba e tucumã que solidificaram antes de alcançar esta temperatura, mostrando que estes não podem ser utilizados em regiões frias, mas podem ser aproveitados na região norte do Brasil, de onde são originárias. Os transesterificados, com exceção do tempo de oxidação, resultaram em combustíveis dentro das especificações capazes de contribuir para o abastecimento de biocombustível, além de poder ser uma das alternativas de substituição do óleo de soja por outra fonte de matéria-prima.

Palavras-chave: craqueamento, transesterificação, biocombustível, energia.

Abstract

This paper reports the research of alternative fuels, bio-oil and biodiesel (B100), obtained by cracking and transesterification of vegetable oils and fats with the aim of finding an energy source that can contribute to the replacement of bio-fuel produced from soybean oil by a source with minor alimentary importance and able to meet the demand of renewable energy in Brazil. It was studied the oils turnip forage and macaúba; and the fats andiroba and tucumã. With these raw materials, it was produced bio-oil and biodiesel. The first is a product constituted mainly by hydrocarbons, very similar to diesel oil, not yet standardized by ANP, with greater interest to supply fuel for communities with limited access of petroleum fuels, such as inside the Amazon. Bio-oils derived from these raw materials had satisfactory results related to their physical-chemical property except for the density evaluated at 15 °C of the andiroba and tucumã derivatives that solidified before reaching this temperature, showing that these fuels can't be used in cold regions, but they can be used in the north region in Brazil, from where they originate. The biodiesel, except the oxidation stability, have resulted in fuels within the standard specifications capable of contributing to the supply of biofuel and could be an alternative to substitute soybean oil.

Key word: Cracking, transesterification, biofuel, energy.

Sumário

Introdução	1
Objetivos	3
Objetivos específicos	3
Revisão bibliográfica	4
2.1 Histórico	5
2.2 Obtenção de óleos e gorduras	9
2.3 Características Físico-Químicas dos óleos e gorduras	10
2.3.1 Ponto de fusão	10
2.3.2 Viscosidade	11
2.3.3 Acidez	11
2.3.4 Densidade	12
2.3.5 Rancidez oxidativa	12
2.4 Obtenção de combustíveis de óleos vegetais e gorduras	14
2.4.1 Craqueamento térmico	15
2.4.2 Transesterificação e esterificação	19
Capítulo 3: Materiais e métodos	21
3.1 Reagentes	22
3.2 Obtenção dos óleos	22
3.3 Reação de craqueamento	22
3.4 Reação de esterificação e transesterificação	24
3.5 Análises Físico-Químicas dos produtos	25
3.6 Análises químicas	30

Capítulo 4: Resultado e discussão	33
4.1 Extração	34
4.2 Craqueamento	34
4.3 Análises Químicas e Físico-Químicas do craqueado	35
4.4 Transesterificação	43
4.5 Análises Químicas e Físico-Químicas do transesterificado	43
Conclusão	49
Referências Bibliográficas	51

Lista de Acrônimos

ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis

AOCS – *American Oil Chemists´Society*

ASTM – *American Standard Testing Methods*

CLAE – Cromatografia Líquida de Alta Eficiência

FTIR – Infravermelho médio com transformada de Fourier

GC-MS – Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrômetro de Massa

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística

NBR – Norma Brasileira

PNPB – Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel

RMN – Ressonância Magnética Nuclear

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Principais ácidos graxos dos óleos vegetais	7
Tabela 2 - Porcentagem de água e óleo da semente de nabo forrageiro	34
Tabela 3 - Possíveis produtos do craqueamento	37
Tabela 4 - Análise Físico-Química dos óleos e craqueados	39
Tabela 5 - Análise Físico-Química dos óleos e dos biodieseis	46

Lista de Figuras

Figura 1 - Matriz energética brasileira	7
Figura 2 - Ácidos graxos e ponto de fusão	10
Figura 3 - Interação intermolecular das forças de Van Der Waals	11
Figura 4 – Conjugação das insaturações na formação de radicais	13
Figura 5 - Reações radicalares da oxidação dos ácidos graxos insaturados	14
Figura 6 - Transformação de óleos vegetais por craqueamento (I) e transesterificado (II)	15
Figura 7 - Produtos gerais da reação de craqueamento térmico	16
Figura 8 - Mecanismo de transferência do hidrogênio gama; (A) = equilíbrio ceto-enólico	17
Figura 9 - Mecanismo de beta eliminação (A) triacilglicerídeo; (A') Intermediário instável; (B) Ácidos carboxílicos; (C) Ceteno; (D) Acroleína. (R, R ¹ , R ²) São cadeias carbônicas saturadas ou insaturadas com tamanhos variados que depende diretamente do tamanho do triglicerídeo	17
Figura 10 - Craqueamento secundário; (A) descarbonilação; (B) descarboxilação	18
Figura 11 - Transesterificação de triacilglicerídeo para obtenção de monoésteres de cadeia longa	19
Figura 12 - Esterificação de óleos e gorduras	20
Figura 13 - Sistema reacional utilizado para o craqueamento térmico dos óleos: (A) balão de três boca de fundo redondo; (B) termopares; (C) condensador de vidro; (D) proveta graduada; (E) manta de aquecimento	23
Figura 14 - i) Material para a esterificação ácida. (A) Chapa de agitação magnética com aquecimento; (B) Balão de fundo redondo de 500 mL; (C) Pirex com óleo mineral para aquecimento; (D) Condensador. ii) Material para a transesterificação. (A) Chapa de agitação magnética; (B) Balão de fundo	

redondo de 500 mL com tampa; **iii)** (A) Béquer; (B) Funil de separação; (a) Excesso de álcool com glicerina e ácido ou base dissolvida; (b) Monoalquiléster

25

Figura 15 – Placa padrão da ASTM para corrosão do cobre 28

Figura 16 - Deslocamentos químicos dos espectros de RMN ^1H ; A=Triacilglicerídeo; B= Mono éster 32

Figura 17 - Rendimento do craqueado e resíduos formados no processo 35

Figura 18 - GC-MS dos craqueados 37

Figura 19 - Espectroscopia normalizada de infravermelho dos craqueados 42

Figura 20 - CLAE dos óleos e biodieseis (B100); 1= ácidos graxos e monoacilglicerídeo; 2= biodiesel; 3= diacilglicerídeo; 4= triacilglicerídeo 44

Figura 21 - RMN ^1H 60 MHz dos óleos e biodieseis (B100); A= óleo; B= B100

43

Capítulo 1: Introdução e objetivos

1.1. Introdução

A dependência por fontes energéticas não renováveis, principalmente as derivadas de petróleo, teve início com a revolução industrial do século XIX. Primeiramente com as máquinas a vapor, alimentadas por carvão, seguida das máquinas a combustão interna, dependente de derivados de petróleo, que modificou toda a matriz energética mundial. Com o aumento do consumo de energia não renovável, como o diesel de petróleo, houve um aumento na liberação descontrolada de gases tóxicos na atmosfera (SO_x , CO_x , NO_x e compostos aromáticos) prejudiciais à sociedade e causadores do efeito estufa.¹

Nas últimas décadas, o aumento do preço do barril de petróleo, juntamente com pressões da comunidade internacional para a redução de emissões e ao esgotamento iminente das reservas de petróleo de fácil exploração, tem incentivado pesquisas por fontes alternativas de combustível. Uma das alternativas tem sido a biomassa, que teve o seu uso intensificado desde a segunda metade do século XX, principalmente por seu caráter renovável.

No Brasil a pesquisa em biocombustível e a sua produção são de grande importância para a agricultura, desde a familiar até o agronegócio, pois além da disponibilidade de terras cultiváveis, o país é muito dependente dos derivados de petróleo tanto para o transporte de mercadorias industriais como para o transporte e o cultivo na agricultura. Mais de 80 % do consumo de diesel está relacionada ao transporte rodoviário, o qual torna os derivados de petróleo em uma energia de grande importância e indispensável para a movimentação econômica brasileira.²

O Brasil devido à extensão territorial e por ser um grande exportador de oleaginosas é um país propenso a tornar-se um produtor em grande escala de biocombustível, sem a preocupação com o problema da falta de terra para o cultivo e da crise de alimentos para a população, que é uma das grandes preocupações em outras regiões do planeta. O país possui grande extensão territorial ainda não exploradas, como as terras degradadas da Amazônia, o semi-árido e pastagens abandonadas no interior do Cerrado, que podem ser utilizadas no plantio de algumas oleaginosas. Além disso, o consórcio de

pecuária ou agricultura com fontes oleaginosas perenes, como a macaúba e o pinhão-manso, ou o uso de coberturas oleaginosas na entre safra, como o nabo-forrageiro, também poderão contribuir para o aumento da produção de óleo e bicomcombustível sem deslocar áreas usadas para a produção de alimentos.³

Neste contexto, a pesquisa de oleaginosas alternativas tem o intuito de contribuir para substituir total ou parcialmente o óleo de soja por estas outras fontes para a produção de biocombustível, viabilizando, assim, o Programa Nacional de Produção e uso do Biodiesel no Brasil (PNPB).^{4,5}

1.2. Objetivos

O objetivo deste trabalho foi o de estudar fontes alternativas de oleaginosas para a produção de biocombustíveis, seja de biodiesel pelo processo de transesterificação, como também hidrocarbonetos (diesel renovável) pelo processo de craqueamento.

1.2.1 Objetivos específicos

- Produzir biocombustível (bio-óleo e biodiesel) a partir de várias oleaginosas alternativas, especialmente de nabo forrageiro e macaúba, com o intuito de encontrar um substituto do óleo de soja;
- Estudar as propriedades físico-químicas dos biocombustíveis obtidos para avaliar o potencial de uso comercial dos mesmos.

Capítulo 2 : Revisão bibliográfica

2.1 Histórico

A busca por fontes alternativas, como a utilização de biomassa, não é um processo recente. No final do século XIX, Rudolph Diesel, inventor do motor a combustão interna que utiliza o ciclo diesel, foi o primeiro a utilizar óleo vegetal, de amendoim, além do petróleo, como combustível.² Devido ao baixo custo e a grande disponibilidade à época, o petróleo se tornou o combustível preferencial. No entanto, com a busca por maior eficiência, melhor rendimento e baixo custo, tanto o motor como o combustível sofreram modificações ao longo dos anos, sendo hoje impossível o uso direto de petróleo ou óleo vegetal *in natura* nos motores.^{6,8}

Entre 1930 e 1945, devido à crise do fornecimento de petróleo causado pela segunda Guerra Mundial, o óleo vegetal foi utilizado como combustível alternativo em casos de emergência por alguns países, como a China, que utilizou o óleo de tungue, após este passar pelo processo de pirólise, para substituir a gasolina e o diesel de petróleo.^{2,6,7} No Brasil não foi diferente, havendo diversas pesquisas no sentido de usar as oleaginosas disponíveis.

Mais recentemente, devido à crise mundial de abastecimento e a alta no preço do petróleo nas décadas de 1970 e 1980, o Pró-álcool foi criado pelo governo federal em 1980. Este regulamentou a utilização do etanol e de mistura de gasolina e etanol nos motores como combustível. Hoje essa mistura varia entre 20 % e 25 % na gasolina. Além desse, o governo criou o Pró-óleo, em 1975, que tinha o intuito de transformar os derivados de triacilglicerídeos (óleos e gorduras) em energia alternativa. Nesse se previa regulamentar a adição de 30 % de óleo vegetal no diesel até a substituição total. No entanto, devido à normatização do abastecimento de petróleo em 1986 esse programa não teve continuidade, mas trouxe consigo uma extensiva motivação na experimentação para a produção de combustíveis alternativos derivados de óleos e gorduras.^{2,6,8}

No início da década de 1990 na União Européia, principalmente a Alemanha, França e Áustria, deu-se o início da produção de monoalquilester, nomeando-o de biodiesel, um produto de menor viscosidade que o óleo ou gordura bruta (*in natura*).⁸ Além da Europa alguns países como o Canadá,

Estados Unidos, Malásia e Argentina desenvolveram a tecnologia ao longo destes anos para a produção de combustíveis derivados de óleos vegetais e gorduras assim como o Brasil.^{2,6}

Atualmente as pesquisas em biocombustíveis vêm ganhando grande força e interesse, devido o seu caráter renovável e das vantagens ambientais com a diminuição da liberação de CO₂, que é uma das metas do Protocolo de Kyoto.

No Brasil, a produção de combustível com a utilização de biomassa já vem sendo aplicada desde a década de 70, com a utilização do etanol, o qual possui uma grande parcela na matriz energética renovável brasileira, como mostra a Figura 1,⁹ podendo aumentar com o crescimento da produção de biocombustível, derivado de óleos vegetais e gorduras.

O Brasil por possuir um território extenso e ainda não completamente explorado, como áreas degradadas da Amazônia, algumas áreas do cerrado e o sertão nordestino; aproximadamente 140 Mha de terra agricultável adicional¹⁰ podem apresentar alternativas de culturas que melhor se adapte a região para suprir a demanda de biocombustível sem modificar o meio ambiente ou competir com a produção de alimentos. Desta área, partes são de pecuárias abandonadas, sendo alguns impróprios para o plantio de alimentos, mas apropriados para algumas oleaginosas; terrenos desmatados, que podem ser reflorestados para a obtenção de energias alternativas; e outra são terrenos usados pela agricultura ou pecuária que pode usar oleaginosas que sirvam de adubo verde e descanso da terra ou que permitem o consórcio de oleaginosas perenes.

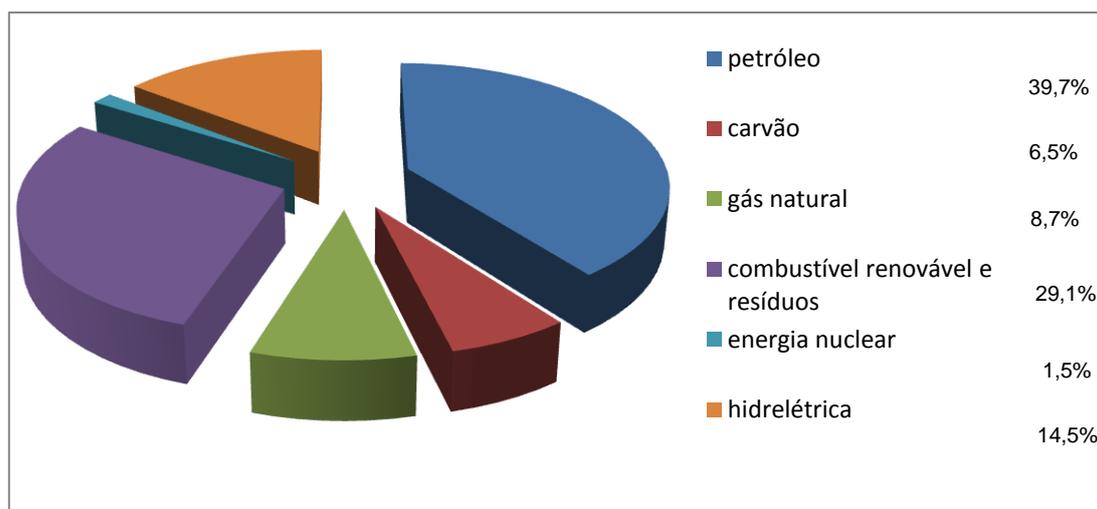


Figura 1: Matriz energética brasileira^{9,10}

Alguns exemplos destes são: a andiroba (*Carapa guianensis Aubl.*); nativa da Amazônia e de grande utilidade industrial, principalmente na área de cosméticos, mas que também pode ser usado para a produção de biocombustível e reflorestamento; o tucumã (*Astrocaryum aculeatum*), palmácea nativa da Amazônia utilizada nesta região para produção de alimentos e as fibras podem ser utilizados para alimento de animais; a macaúba (*Acrocomia aculeata*), planta facilmente encontrada na região do cerrado que pode ser consorciada com a pecuária,¹¹ e o nabo forrageiro (*Raphanus sativus L.*), oleaginosa utilizada para adubação verde, rotação de cultivo e a torta deste pode ser usado para alimentação animal.

Tabela 1: Principais ácidos graxos dos óleos vegetais.^{12,13,14,15}

Ácidos graxos	Símbolo	Nabo forrageiro	Andiroba	Soja	Macaúba	Tucumã
Palmítico	C16:0	5,6	27	14	25	32,9
Palmitolêico	C16:1 (n9)	0,1	1,0	-	6,0	-
Esteárico	C18:0	2,8	7,0	4,0	5,0	5,3
Oléico	C18:1 (n9)	29,6	49	24	52	57,6
Ricínolêico	C18:1 (n9:OH- n12)	-	-	-	-	-
Vacênico	C18:1 (n11)	-	-	-	-	-
Linoléico	C18:2 (n9,12)	19,5	16	52	11	4,2
Linolênico	C18:3 (n9,12,15)	10,2	-	5,0	1,0	-
Araquídico	C20:0	0,9	-	0,4	-	-
Gadolêico	C20:1 (n9)	9,7	-	-	-	-
Gadóico	C20:1 (n11)	10	-	-	-	-
Behêmico	C22:0	0,5	-	0,6	-	-
Erúcico	C22:1	15	-	-	-	-
Lignocérico	C24:0	1,0	-	-	-	-
Nervônico	C24:1 (n15)	1,7	-	-	-	-

A principal composição dos óleos e gorduras, Tabela 1, são os ácidos graxos que podem ser encontrados livres no meio, em menor quantidade, ou esterificados com glicerol nas formas de monoacilglicerídeos, diacilglicerídeos ou triacilglicerídeos. Podem ser encontrados também compostos não glicerídeos de maior importância, fosfatídeos, e os de menor importância, esteróis, ceras, antioxidantes (tocoferóis).¹⁶

A partir de 15 de setembro de 2003, pela portaria 255 da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustível (ANP),¹⁷ foram estabelecidas as especificações e dado o início aos testes com as misturas dos biocombustíveis puros, dando assim o primeiro passo para o PNPB. Este projeto foi motivado pelo perfil da matriz energética brasileira e à situação em que se encontrava e ainda encontra o mercado de petróleo, além da preocupação com a emissão de gases poluentes.

Em 04 de dezembro de 2004, o Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB) surgiu com o objetivo de garantir a viabilidade econômica do biocombustível, visando à inclusão social e o desenvolvimento regional. A partir do PNPB foi criada a Lei 11.097, de 13 de janeiro de 2005, que tornou facultativo o acréscimo de 2 % (B2) de biodiesel no diesel de petróleo até 2008 e após esta data tal acréscimo passou a ser obrigatório. Entre 2008 e 2013 haveria um aumento da mistura para 5 % (B5), tornando se obrigatório após esta data.¹⁸ No entanto, com a resolução ANP Nº 4, de 02 de fevereiro de 2010, tornou-se obrigatória a adição de 5 % (B5) em volume de biodiesel no diesel a partir de 01 de janeiro de 2010.¹⁹ A produção estimada pela ANP está em torno de 176 milhões de litros anuais no Brasil.²⁰

Com as resoluções e as Leis propostas houve um crescimento na busca por alternativas para a produção de biodiesel. As principais rotas conhecidas para a produção de biocombustíveis derivados de óleos e gorduras são: craqueamento, transesterificação e esterificação, como mostrado na Figura 6, Figura 11 e Figura 12, sendo a transesterificação o processo mais utilizado na produção de biodiesel.

Segundo a Lei 11.097, biodiesel é todo “biocombustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna com ignição por

compressão” ou, conforme o regulamento, “para geração de outro tipo de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustíveis de origem fóssil.” No entanto, o produto obtido pelo processo de craqueamento não é aceito pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) para a comercialização, apesar de ser produzido a partir de óleos e gorduras. A ANP define biodiesel como “combustível composto de alquilesteres de ácidos graxos de cadeia longa, derivados de óleos vegetais ou de gorduras animais”,²¹ sendo, regulamentado apenas o biodiesel obtido pela transesterificação de óleos e gorduras ou esterificação de ácidos graxos. Mas o produto obtido por craqueamento pode ser destinado ao uso experimental, caso o consumo não supere a 10000 litros mensais, segundo a resolução N^o 19 da ANP, e a autorização por essa para a produção.²²

2.2 Obtenção de óleos e gorduras

Os óleos e gorduras são originários de fontes animais e vegetais. Estes são amplamente utilizados nas indústrias alimentícias na obtenção de produtos como a margarina, sabão, óleos e azeites para culinária, lubrificantes e outros. No processo de obtenção de óleos e gorduras de origem animal (aves, suínos, ovinos, bovinos) utilizam-se tecidos gordurosos, peles e ossos. Já os de origem vegetal são obtidos a partir de sementes, castanhas, folhas e frutos dos mais variados cereais, leguminosas e palmeiras, pelo processo de prensagem e extração com solventes.

Os óleos e gorduras animais podem também ser obtidos a partir do beneficiamento de subprodutos das indústrias de carne ou pelo processo de autoclave sob pressão, onde a gordura é fundida e posta em um tanque de sedimentação, para que ocorra a separação das impurezas indesejadas e da água, e por fim passado em um filtro-prensa. Após o processo de extração, o óleo ou gordura passa pelo processo de purificação, no qual ocorre a retirada dos ácidos graxos livres e dos compostos não-glicerídeos. Estes processos são: a neutralização (com a utilização de hidróxido de sódio ou carbonato de sódio), degomagem (retirada de lecitina que são compostos fosfatados), clarificação e desodorização (retirada de tocoferóis e outros contaminantes).¹⁶

2.3 Características físico-químicas dos óleos e gorduras

2.3.1 Ponto de fusão

O ponto de fusão das moléculas lipídicas é uma propriedade físico-química que está diretamente ligada ao tamanho das cadeias, ao grau de saturação e orientação molecular das insaturações dos ácidos graxos presente nos óleos ou gorduras. Esta propriedade é importante para diferenciar os óleos das gorduras, que se encontra líquido à temperatura ambiente e o outro sólido, respectivamente. O ponto de fusão sofre considerável queda quando há um aumento de insaturações, mudança na conformação destas ou uma diminuição no tamanho da cadeia carbônica devido à diminuição das interações intermoleculares das forças de Van Der Waals (Figura 3). Isto pode ser observado comparando as temperaturas de fusão de alguns ácidos graxos mostrados na Figura 2.¹⁶

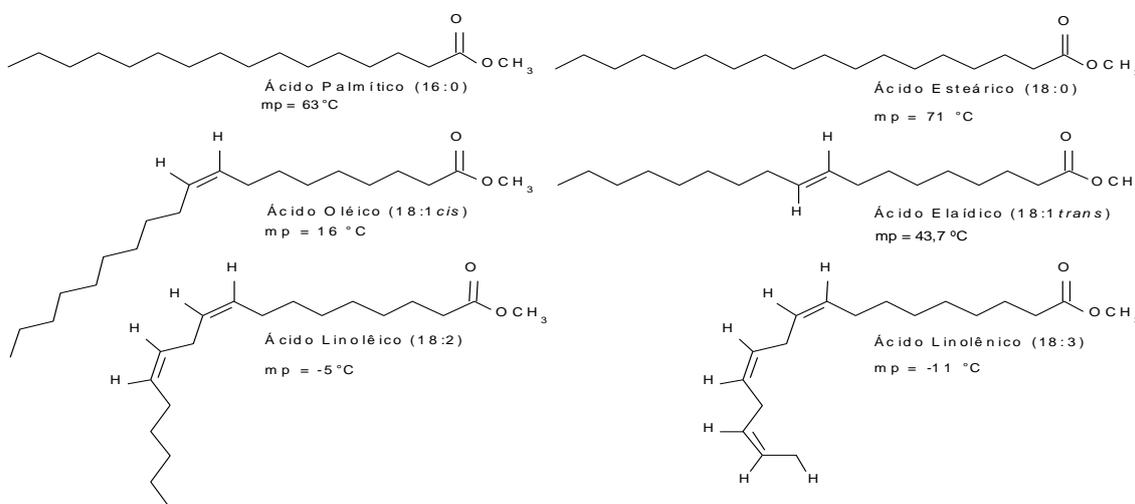


Figura 2: Ácidos graxos e ponto de fusão

Esta variação está diretamente relacionada à interação intermolecular e intramolecular, essencialmente das forças de Van der Waals, existentes entre as cadeias carbônicas alifáticas. A variação da temperatura de fusão depende do tamanho da cadeia carbônica, do número de insaturações e das conformações, *cis* ou *trans*, nas duplas ligações (Figura 2). O aumento da cadeia permite uma maior agregação (empacotamento) das moléculas levando

há um aumento na temperatura de fusão. Já as insaturações, como podem ser vista na Figura 3, diminuem o ponto de fusão, consideravelmente, à medida que aumenta o número de insaturações por não possuírem formas livres para movimentação como as saturadas, diminuindo, assim, as interações das forças de Van Der Waals. A conformação é outro ponto relacionado com a variação do ponto de fusão. Como pode ser analisada na Figura 3, quanto mais dupla ligação na conformação *cis*, menor será a intensidade da interação intermolecular, logo, mais baixo o ponto de fusão (Figura 2).

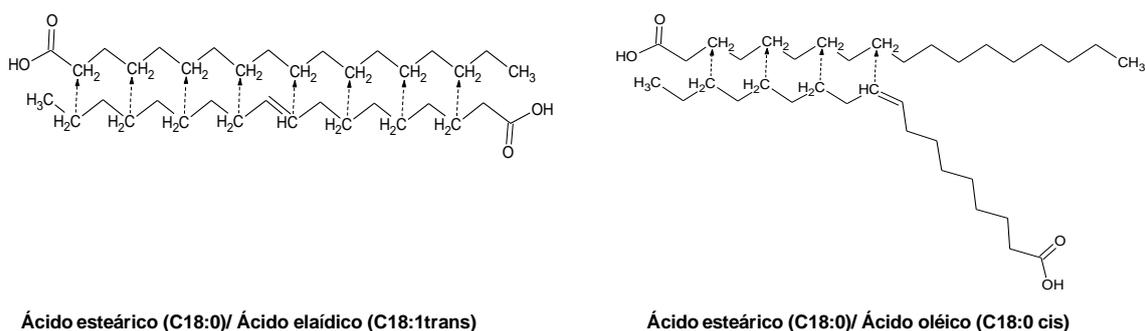


Figura 3: Interação intermolecular das forças de Van der Waals.

2.3.2 Viscosidade

A viscosidade é uma propriedade relacionada à resistência de um líquido ao escoamento, isto é, a força de cisalhamento no contato do líquido com a parede do recipiente, e está diretamente relacionada às interações intermoleculares e intramoleculares presentes, assim como o ponto de fusão dos óleos. A viscosidade aumenta com o aumento da cadeia carbônica, e com o grau de saturação, e diminui com o número de insaturações com conformação do tipo *cis* e aumenta com as do tipo *trans*.¹⁶

2.3.3 Acidez

A acidez é uma propriedade que está relacionada à quantidade de ácidos graxos livres presentes no óleo ou gordura. A acidez livre de uma gordura ou óleo decorre da hidrólise parcial dos glicerídios, sendo esta uma propriedade

que não é constante. A acidez varia de acordo com o meio, isto é, depende da qualidade da terra em que foi cultivado, da qualidade do processamento e das condições de conservação. Esta característica é de extrema importância para informar a qualidade da matéria-prima, principalmente para o seu uso alimentar ou como fonte de biodiesel. A acidez geralmente é medida pela quantidade em miligramas de hidróxido de potássio (KOH) necessários para neutralizar um grama do material analisado. A acidez também pode ser aumentada pela presença dos fosfatídeos no óleo que acarreta a liberação de prótons remanescentes do grupo fosfato.

2.3.4 Densidade

A densidade, assim como a viscosidade e o ponto de fusão, é uma grandeza que está relacionada com as interações intermoleculares, decorrentes do tamanho da cadeia carbônica e o número e conformação de insaturações. A variação é pequena, mas assim como a viscosidade e o ponto de fusão, a densidade cresce com o aumento do número de carbono na cadeia e decresce com o aumento do número de insaturações do tipo *cis* e diminui com as de conformação *trans*.¹⁶

2.3.5 Rancidez oxidativa

Esta é uma das propriedades mais importantes para avaliar a qualidade dos óleos e gorduras por estar diretamente relacionada às insaturações e dizer a validade de prateleira do produto. A rancidez oxidativa trata da reação do oxigênio atmosférico e as duplas ligações dos ácidos graxos insaturados na formação de radicais, o qual a reatividade desses aumenta com o aumento do número de insaturações na cadeia carbônica.

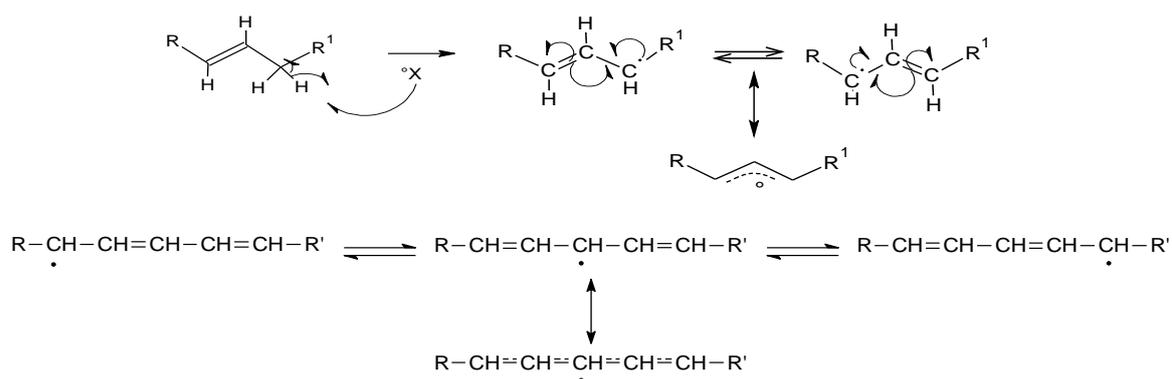


Figura 4: Conjugação das insaturações na formação de radicais.

A reação de oxidação produz inicialmente peróxidos e hidroperóxidos, que são considerados produtos primários da oxidação. Os peróxidos e hidroperóxidos são formados a partir dos radicais livres que aumentam a sua estabilidade devido à ressonância das insaturações, que é aumentada com o número de duplas ligações, e acarreta na formação de vários peróxidos e substâncias variadas (Figura 4). Os peróxidos podem ser rompidos devido a uma série de reações paralelas que formam produtos voláteis, como aldeídos e cetonas, responsáveis pelo odor característico de alimentos fora de validade.

A explicação da oxidação teve início com a teoria da formação de radical livre na região do carbono alfa, relativo à dupla ligação do grupo acila insaturado, o qual está ligado o hidrogênio reativo que pode ser removido por espécies radicalares ou nucleofílicas formando os radicais que são estabilizadas pelas duplas ligações, como mostra a Figura 4. Observa-se que quanto maior o número de duplas ligações, maior será a estabilidade do radical e maior a reatividade do ácido graxo devido à conjugação das duplas ligações. Estas duplas ligações dos ácidos graxos estão dispostas na forma não conjugada, separadas por grupos metilênicos (-CH₂-).

O radical formado pode ligar-se ao oxigênio e formar o peróxido ou outros compostos de tamanho e formas variadas, além de contribuir com a decomposição e formação de outros radicais livres (Figura 5). O ponto inicial para formação de peróxidos pode ser por radicais livres, foto-oxidação ou ação de enzimas lipoxigenase.¹⁶

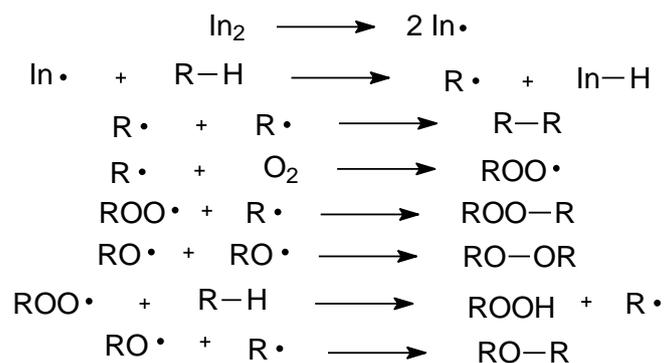


Figura 5: Reações radiculares da oxidação dos ácidos graxos insaturados.¹⁶

2.4 Obtenção de combustíveis de óleos vegetais e gorduras

A utilização do óleo vegetal *in natura* nos motores é possível e mais vantajosa por causa da simplicidade do processo e por não necessitar nenhuma alteração da matéria-prima. No entanto, têm efeitos que comprometem a vida útil dos motores, principalmente os atuais. O uso direto acarreta na formação de depósitos de coque no motor e danificam o sistema de injeção, comprometendo o bom funcionamento do motor. Estes problemas são causados pela alta viscosidade, densidade e a rancidez oxidativa; características físico-químicas mostradas nos tópicos de 2.3.1 a 2.3.5. Sendo assim, os óleos e gorduras necessitam passar pelo processo de transformação para que os óleos e gorduras fiquem com características físico-químicas semelhantes ao diesel de petróleo e possam ser utilizados nos motores sem que este necessite de modificações. Esta transformação é a reação de craqueamento ou o de transesterificação (Figura 6).

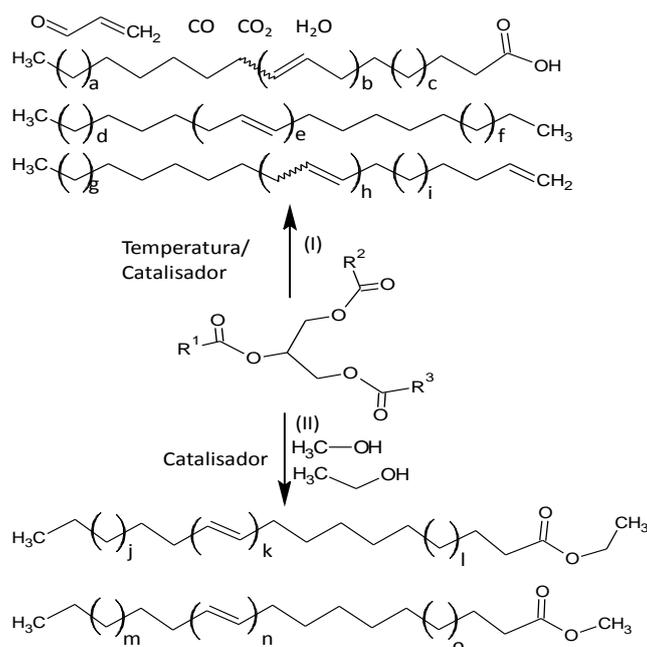


Figura 6: Transformação de óleos vegetais por craqueamento (I) e transesterificação (II).

Deve-se destacar que as principais rotas comerciais de obtenção de biocombustíveis estão baseadas no processo de transesterificação,^{6,13,15,23} método mais utilizado nas indústrias de biodiesel, e o craqueamento térmico^{7,8,24,25} (Figura 6) cuja descrição pode ser encontrado em alguns artigos e que já foi utilizada como alternativa energética na falta do petróleo.

2.4.1 Craqueamento térmico

A utilização de óleo vegetal para obtenção de combustíveis alternativos pela rota de craqueamento teve início na China,⁷ em 1940, na época da segunda guerra mundial. O processo era o craqueamento térmico do óleo de tungue, processo semelhante ao do petróleo, para abastecer as frotas internas devido ao corte do fornecimento de derivados de petróleo durante o período da guerra.

A partir desta época os estudos sobre pirólise de óleos e gorduras, animais e vegetais, para a produção de energia alternativa vêm crescendo e sendo testados com diversas matérias-primas, como o óleo de soja,²⁶ babaçu,²⁷ óleo de palma,²⁷ e macaúba (*Acrocomia sclerocarpa M.*).²⁸

A reação de craqueamento é feita a altas temperaturas, entre 350 e 400 °C, e consiste na quebra das ligações dos fragmentos carbonílicos e glicerina dos triacilglicerídeos, ocorrendo também reações envolvendo as cadeias carbônicas. Durante o processo, formam-se principalmente hidrocarbonetos de cadeias curtas e longas, mas também produtos variados, como compostos cíclicos, aromáticos e compostos oxigenados.²⁹ A formação de diferentes compostos ocorre devido a reações paralelas indesejadas, principalmente devido à formação de radicais livres, como ilustrado pela Figura 7.

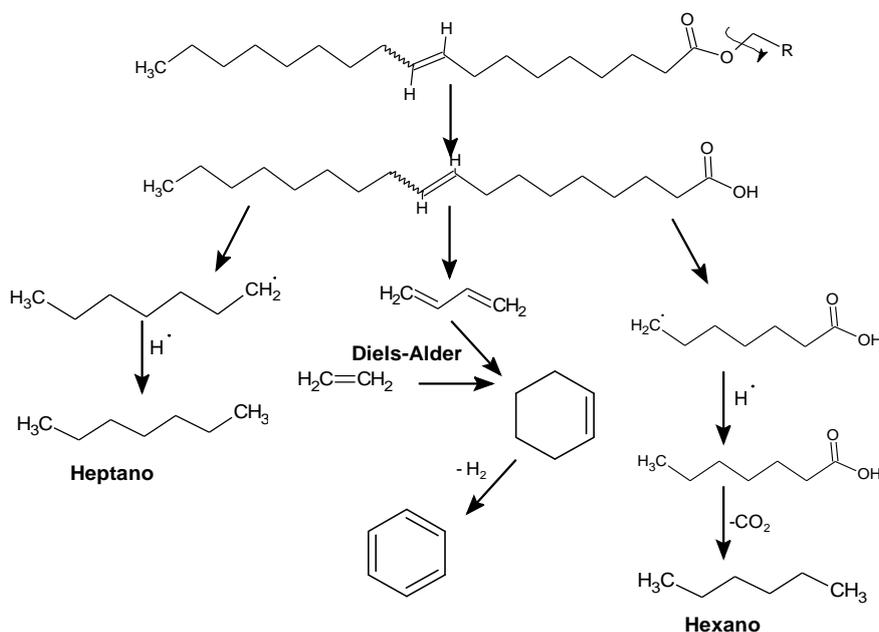


Figura 7: Produtos gerais da reação de craqueamento térmico.³⁰

A reação de craqueamento ocorre em duas etapas distintas e consecutivas que são responsáveis pelos produtos diversificados. A primeira etapa tem a formação de espécies ácidas, chamada de craqueamento primário, e a segunda etapa ocorre degradação dos ácidos formados anteriormente é chamada de craqueamento secundário.

No craqueamento primário ocorre o rompimento de ligações C-O entre a parte glicerídica e a cadeia carbônica dos óleos e gorduras formando os ácidos. Dois mecanismos são propostos na literatura: gama eliminação, como mostra a Figura 8, e a beta eliminação, ilustrada na Figura 9, que são explicados pelos conceitos de acidez e basicidade de Lewis.^{7,24,25,28,31}

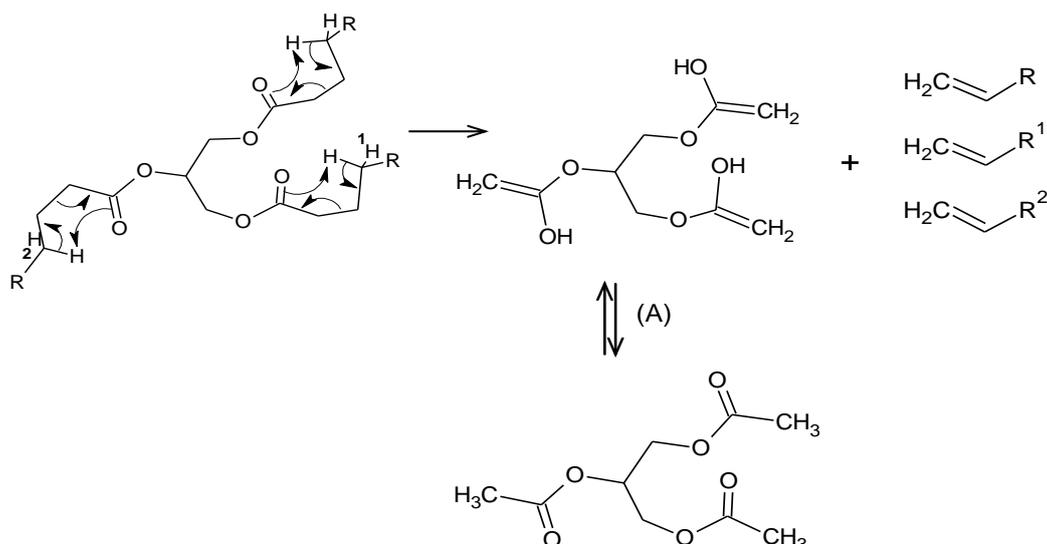


Figura 8: Mecanismo de transferência do hidrogênio gama; (A) = equilíbrio ceto-enólico.³¹

No mecanismo de transferência do hidrogênio gama um alceno terminal é eliminado em cada uma das três cadeias de triglicerídeo. Nesse processo o triacetin se forma como subproduto (Figura 8).^{24,31}

Outro mecanismo é a interação do hidrogênio beta em relação à carbonila do triacilglicerídeo, que é mais ácido, com os elétrons do oxigênio do grupo acila. A reação, exemplificada na Figura 9, resulta em dois ácidos carboxílicos de cadeia longa, uma molécula de acroleína e uma de ceteno, sendo o tamanho das cadeias carbônicas e do ceteno depende diretamente da composição do triacilglicerídeo.

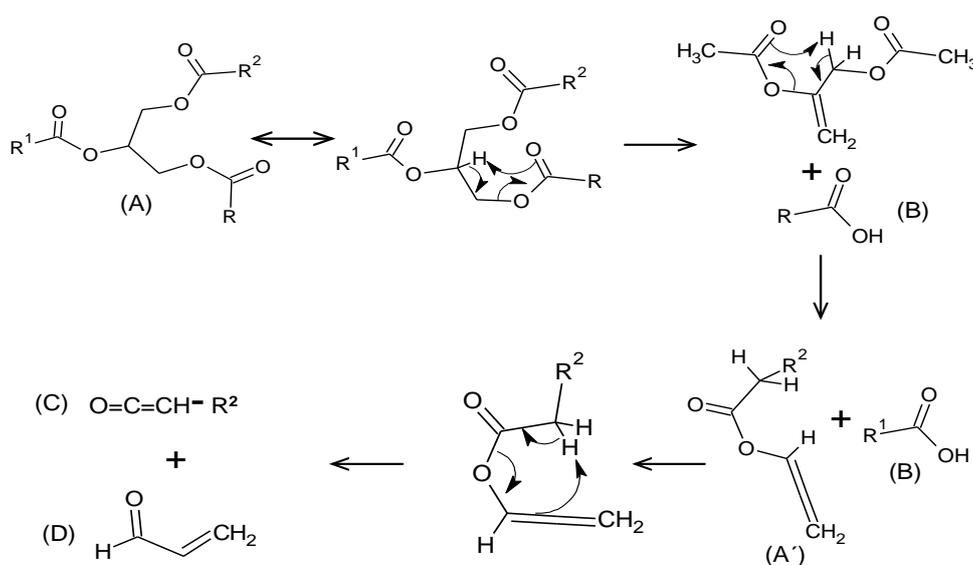


Figura 9: Mecanismo de beta eliminação (A) triacilglicerídeo; (A') Intermediário instável; (B) Ácidos carboxílicos; (C) Ceteno; (D) Acroleína. (R, R¹, R²) São cadéias carbônicas saturadas ou insaturadas com tamanhos variados que depende diretamente do tamanho do triglicerídeo.³¹

Na literatura são relatadas a presença dos produtos formados, identificados por análises cromatográficas, indicando que ambas as rotas podem ocorrer durante o processo de craqueamento.³¹⁻³²

Os ácidos carboxílicos formados durante o craqueamento primário são desoxigenados no craqueamento secundário, que pode ocorrer em duas rotas distintas. Uma é a descarbonilação e a outra a descarboxilação, que resultam em produtos diferentes (Figura 10). A primeira produz água, alcenos e monóxido de carbono, a segunda forma alcanos e monóxido de carbono. O mecanismo de formação dos produtos pode ser explicado via radicalar, pois estes são facilmente formados em altas temperaturas.²⁷ Estes dois processos ocorrem simultaneamente devido aos produtos identificados por cromatografia gasosa ao final da reação.³¹⁻³³

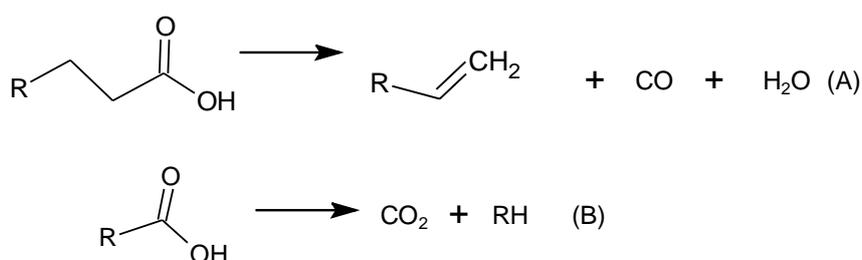


Figura 10: Craqueamento secundário; (A) descarbonilação; (B) descarboxilação

Há também evidências de ciclização dos hidrocarbonetos e formação de compostos aromáticos devido às ciclizações que são seguidas de desidrogenações como mostra a Figura 8.^{27, 31}

O biocombustível obtido pelo craqueamento apresenta vantagem em relação a outros biocombustíveis por ser o produto que mais se assemelha ao diesel derivado de petróleo nos parâmetros exigidos, não necessitando sofrer nenhuma modificação, apenas uma destilação, para ser utilizado diretamente nos motores.⁷ No entanto tem a desvantagem de produzir produtos oxigenados que aumentam a sua acidez, os quais podem ser reduzidos com a utilização de catalisadores, como já demonstrado em alguns trabalhos.^{24,31}

2.4.2 Transesterificação e esterificação

A transesterificação é o processo que consiste na transformação de um óleo ou gordura em monoalquilésteres de cadeias longas saturadas ou insaturadas, dependendo da matéria-prima. A transformação química consiste na reação dos óleos ou gorduras com um mono-álcool de cadeia curta em presença de um catalisador para produzir monoésteres dos ácidos graxos. Os catalisadores mais utilizados e estudados para a reação são os ácidos de Bronsted, como o sulfúrico e o clorídrico (H_2SO_4 ³⁴, HCl ³⁵), e as bases alcalinas, como o hidróxido de potássio (KOH)³⁶ e o de sódio (NaOH)³⁷ (Figura 11). A escolha do catalisador está relacionada à matéria-prima utilizada, pois caso o óleo apresente alto teor de ácidos graxos livres, por exemplo, a utilização de um catalisador básico acarretará na formação de sabões, que além de consumir parte do catalisador, gera emulsões que dificultam a separação da glicerina e do monoalquiléster da reação. A formação de emulsão também ocorre quando se tem uma quantidade considerável de água no meio reacional, pois esta acarreta na formação de ácidos graxos pela hidrólise dos ésteres (Figura 11 B).^{37,38} Na reação, Figura 11 B, o equilíbrio entre os ésteres e os ácidos graxos/alcoóis é observado na presença de água.^{8,38}

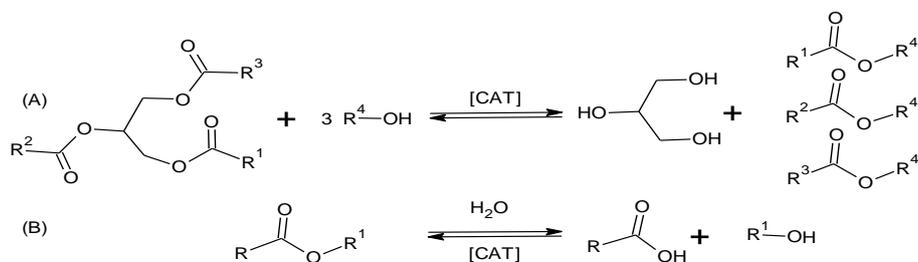


Figura 11: Transesterificação de triacilglicerídeo para obtenção de monoésteres de cadeia longa.

O processo de transesterificação é uma reação bastante estudada, com a utilização de diversas oleaginosas, composta de reações consecutivas e reversíveis, que possuem como intermediário a formação de diacilglicerídeos e monoacilglicerídeos. Devido a esta reversibilidade é necessário um excesso de álcool na reação, apesar de na estequiometria mostrar apenas três mols, para deslocar o equilíbrio para a formação do biodiesel (Figura 11 A).

A reação de transesterificação, por não modificar o tamanho das cadeias dos ácidos graxos, após a reação, forma apenas monoalquilester de cadeia

longa, diferente do craqueamento, como pode ser visto na Figura 11. As cadeias carbônicas R^1 , R^2 , R^3 do triacilglicerídeo ligados aos alcoóis são as mesmas cadeias carbônicas, ácidos graxos, responsáveis pelas características físico-químicas; como viscosidade, densidade, acidez e outros; que estão relacionados às interações inter e intramolecular das forças de Van Der Waals e pelas características dos biocombustíveis. Estas propriedades são de extrema importância na hora da escolha da oleaginosa para a produção do combustível alternativo que melhor se adapte a região.

O processo de transesterificação pode ser homogêneo, neste caso, o catalisador fica dissolvido no álcool (por exemplo, solução de álcool com hidróxido de sódio, metóxido de potássio, ácido sulfúrico), ou o heterogêneo, quando o catalisador é sólido e não se dissolve no álcool. A reação homogênea tem as suas vantagens como: ataque mais seletivo, menor tempo de reação, não necessita de altas temperaturas, melhor atividade e menor tempo de reação, que é uma característica muito importante para as indústrias. No entanto tem as desvantagens: o catalisador não é reutilizado e necessita de purificação do produto para eliminar o resíduo de catalisador, álcool, glicerina. A reação heterogênea tem como vantagem a facilidade de recuperar e reutilizar o catalisador, mas apresenta baixa atividade, exigindo condições mais drásticas de operação, podendo, ainda, ocorrer lixiviação do catalisador. Atualmente, o processo largamente usado industrialmente utiliza catálise básica homogênea, por ser um processo mais barato e rápido.

A esterificação assim como a transesterificação, produz monoalquilester de cadeia longa. Na esterificação o processo de obtenção de monoalquilester parte de um ácido graxo na presença de um catalisador e álcool para obter o biodiesel (Figura 12).³⁹

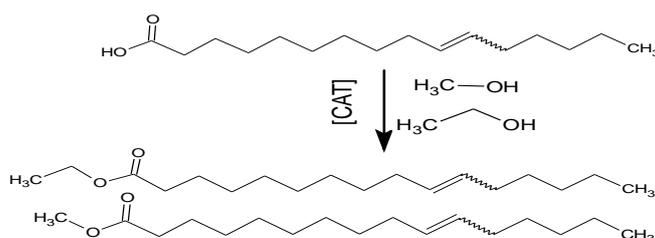


Figura 12: Esterificação de óleos e gorduras.

Capítulo 3: Materiais e métodos

3.1 Reagentes

Foram adquiridos da VETEC Química Fina LTDA os seguintes reagentes: KOH 85 %, $MgSO_4$ 98-100 %, ácido sulfúrico (H_2SO_4) 95-98 %, ácido fosfórico 85 %, metanol 99,8 %, *n*-hexano 97 %, tolueno 99,5 %, álcool isopropílico 99,5 %, bicarbonato de sódio 99,7 %, hidróxido de cálcio 95,0-101,0 %. Para as análises cromatografias os solventes com grau UV-espectroscópico: Tolueno 99,5 %, hexano 97,0 %, 2- propanol 99,5 % e metanol 99,0 % foram adquiridos também da VETEC. Os cilindros de gás de hidrogênio e hélio foram da White Martins, terra de infusórios ou terra De Diatomáceas da VETEC Química Fina.

3.2 Obtenção dos óleos

A maioria dos óleos brutos foi adquirida comercialmente em comunidades do interior. O nabo forrageiro foi o único óleo obtido em laboratório pelo processo de extração. Antes da extração do óleo de nabo forrageiro a semente passou pelo processo de secagem em estufa a 70 °C por 6 h, em seguida foi triturada no triturador de bancada da ARBEL. Depois, aproximadamente 280 g de semente foi posto em um papel filtro no qual o óleo foi extraído com *n*-hexano em um extrator Soxhlet de 500 mL. Este processo foi de aproximadamente 7 h em refluxo. Uma pequena quantidade água foi retirada do óleo com $MgSO_4$, que é filtrado após 2 h por filtração de placa porosa com terra de infusório. O solvente é evaporado em rota evaporador a alto vácuo até que o peso permaneça constante. Os óleos obtidos comercialmente foram dissolvidos em hexano e submetidos ao mesmo processo de purificação e secagem descrito para o nabo forrageiro.

3.3 Reação de craqueamento

As reações de craqueamento térmico dos óleos de nabo forrageiro, andiroba, macaúba e tucumã, sem a presença de catalisadores, foram

realizadas em um balão de fundo redondo de 250 mL, com três bocas (Figura 13).

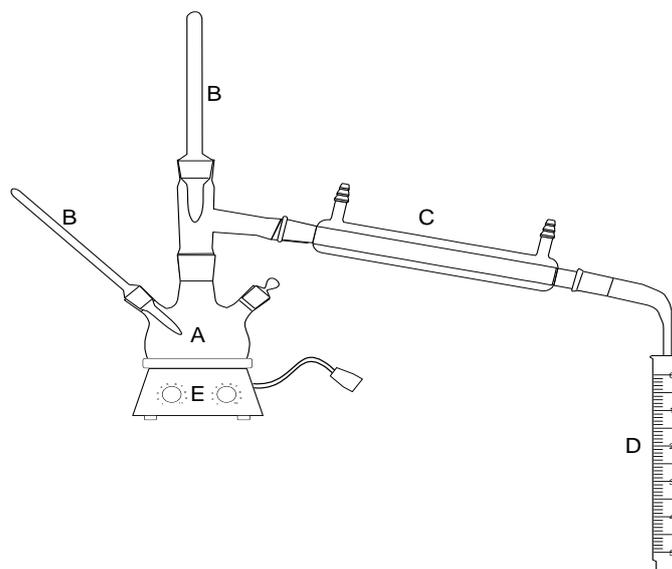


Figura 13: Sistema reacional utilizado para o craqueamento térmico dos óleos: (A) balão de três bocas de fundo redondo; (B) termopares; (C) condensador de vidro; (D) proveta graduada; (E) manta de aquecimento.

A reação foi realizada em duplicata com 120 g dos óleos *in natura* adicionada ao balão a fim de obter a quantidade suficiente para realizar as análises físico-químicas, aproximadamente 160 mL de craqueado. O óleo foi aquecido até a temperatura de 400 °C por uma manta de aquecimento, durante o qual a temperatura foi monitorada por termopares. Um termopar foi introduzido no balão, que esta em contato com o óleo, e outra no topo, para medir a temperatura dos vapores da destilação, como mostra a Figura 13. Quando a temperatura do óleo atinge aproximadamente 350 °C é observado o início da reação de craqueamento. Pode se observar durante o experimento a formação dos diversos produtos pela mudança de coloração do condensado, além da variação da temperatura dos vapores dos produtos que são formados. Os vapores saem a uma temperatura entre 70 °C e 200 °C, que são detectados no termopar localizado no topo do sistema, e são condensados em um condensador de vidro, que é resfriado com água (Figura 13). Todas as reações tiveram uma duração de, pelo menos, 4 h, dependendo da matéria-prima utilizada. Todas as reações foram interrompidas quando uma quantidade de aproximadamente 75 % do óleo inicial fosse convertida em produtos condensados ou quando a quantidade de gotejamento do condensado diminuísse. Após a obtenção do produto observa se duas fases distintas sendo

uma fase aquosa e outra orgânica (craqueado) que são separadas com a ajuda de um funil de separação. Durante a reação houve uma pequena perda de compostos gasosos não condensados, isto é, as frações mais leves, que foram estimadas pela diferença entre a massa inicial de óleo e a massa dos produtos e resíduos obtidos durante o processo de craqueamento. Esses resultados serão apresentados nos resultado e discussão.

3.4 Reação de esterificação e transesterificação

Devido à alta acidez dos óleos, a reação foi realizada em duas etapas utilizando catalise homogênea, sendo a primeira a reação de esterificação e a segunda a de transesterificação, para ter o aproveitamento de todo o óleo na produção de biodiesel.^{13,15,40} As reações de esterificação e transesterificação dos óleos de nabo forrageiro, andiroba, tucumã e macaúba com metanol foram feitas em um balão de fundo redondo de 500 mL (Figura 14 (i)) na presença de catalisador ácido e básico, respectivamente.

Nas reações de esterificação foram utilizados 200 g de óleo, 70 mL de álcool e 2 g de ácido sulfúrico. O tempo de reação foi de 2 h sob agitação magnética vigorosa e aquecimento de 60 °C (Figura 14 i). Ao termino da reação o biodiesel é separado em um funil de separação (Figura 14 iii) e lavado três vezes com solução 5 % de bicarbonato de sódio para neutralizar o ácido adicionado e depois com água destilada, sendo seguido de uma secagem semelhante à descrita no tópico 3.3.

A segunda etapa do processo é a transesterificação básica do produto obtido na esterificação. Esta reação é feita a temperatura ambiente, com exceção das gorduras que é necessário um aquecimento a 40 °C aproximadamente, utilizando um balão de fundo redondo com tampa de 500 mL, uma chapa de agitação, um agitador magnético (Figura 14 ii), na presença de hidróxido de potássio (KOH) dissolvido previamente no metanol. O produto da esterificação, após o tratamento, é adicionado ao balão e posto em agitação vigorosa durante 2 h com a solução de KOH em metanol na proporção de 1:40 (1 % $m_{\text{KOH}}/m_{\text{óleo}}$ de KOH e 40 % V/ $m_{\text{óleo}}$ de metanol). O produto da reação de

transesterificação é separado com a ajuda de um funil de separação (Figura 14 iii), sendo a parte superior o biodiesel e a inferior o álcool, o excesso de hidróxido e a glicerina. O biodiesel é lavado três vezes com solução de 5 % (V/V) de ácido fosfórico para neutralizar o hidróxido de potássio adicionado e em seguida com água destilada. O resíduo de água é retirado do resíduo de água é como no tópico 3.3, com uma pequena diferença no processo de filtração para a retirada do sulfato de magnésio, o qual é adicionado hidróxido de cálcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) junto a terra de infusório para a retirada do resquício de ácido livre e impureza para a obtenção de maior conversão. A identificação dos monoglicerídeos, triacilglicerídeos, diglicerídeos e ácidos graxos foram feitos utilizando o equipamento de CLAE (Cromatografia Líquida de Alta Eficiência) e RMN (Ressonância Magnética Nuclear). Esta reação no mínimo duas vezes seguida até a obtenção de mais de 98 % de monoalquiléster.

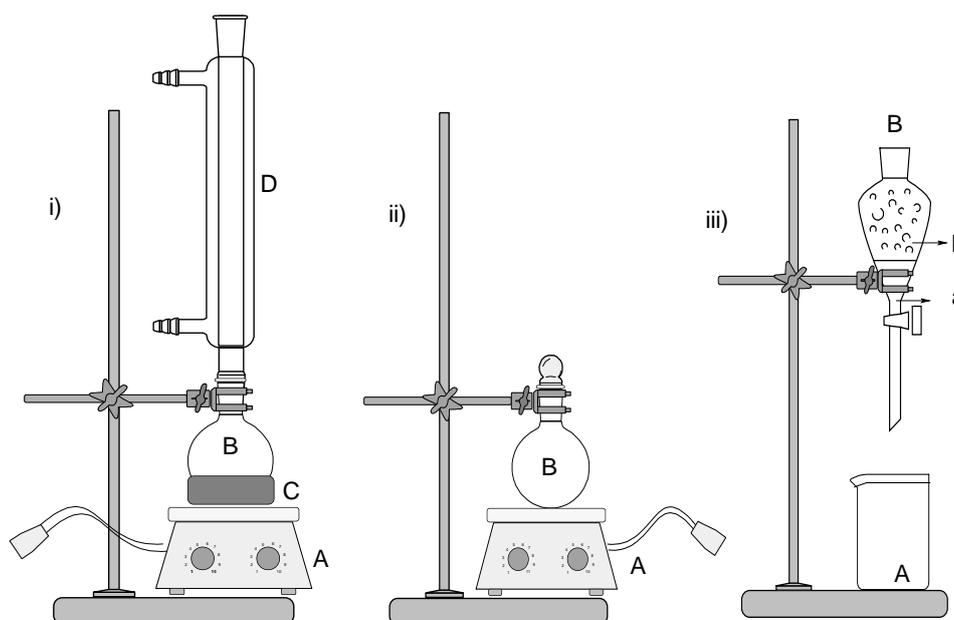


Figura 14: **i)** material para a esterificação ácida. (A) Chapa de agitação magnética com aquecimento; (B) balão de fundo redondo de 500 mL; (C) pirex com óleo mineral para aquecimento; (D) condensador. **ii)** material para a transesterificação. (A) Chapa de agitação magnética; (B) balão de fundo redondo de 500 mL com tampa; **iii)** (A) béquer; (B) funil de separação; (a) excesso de álcool com glicerina e ácido ou base dissolvida; (b) monoalquiléster.

3.5 Análises Físico-Químicas dos produtos

As análises dos produtos obtidos pelas reações de transesterificação e craqueamento térmico são realizadas de acordo com as normas estabelecidas

pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustível (ANP)^{21,41} para óleo diesel automotivo e biodiesel. Os principais métodos ASTM (*American Standard Testing Methods*) recomendados pelas normas foram: Destilação automática (ASTM D86), Viscosidade (ASTM D445), Ponto de Fulgor (ASTM D93), Índice de Cetano (ASTM D4737), Corrosão ao Cobre (ASTM D130), Densidade a 20 °C (NBR 7148), Resíduo de Carbono (ASTM D189), Entupimento a Filtro Frio (ASTM D6371), Índice de Acidez (AOCS Cd3d63), Estabilidade oxidativa (EN 14112) e Capacidade Calorífica (ASTM D240), sendo que algumas das análises específicas para o diesel automotivo e outras apenas para os biocombustíveis.

A destilação sob pressão atmosférica foi realizada apenas nas amostras craqueadas devido à semelhança deste aos produtos derivados de petróleo. As destilações das amostras foram feitas em um destilador automático Herzog modelo HDA 627.

A viscosidade cinemática (ASTM D445) de cada amostra foi determinada por meio de viscosímetro de ubbelohde certificado em banho térmico para determinação de viscosidade Herzog modelo HVB-438. O experimento foi feito em triplicata, e o tempo de escoamento do combustível pelo viscosímetro foi anotado e a viscosidade calculada pela Equação (1) abaixo, sendo:

$$v = t.C \quad (1)$$

t= tempo de escoamento da amostra em segundos e o C= a constante relacionada às dimensões do viscosímetro e a amostra analisada.

O ponto de fulgor (ASTM D93) foi determinado por um equipamento Pensky-Martens manual, que consiste em um copo de bronze com dimensões especificadas, preenchido até uma determinada marca com a amostra a ser testada. O recipiente é fechado com uma tampa, também com dimensões especificadas, aquecido e agitado a taxas especificadas. Uma chama é direcionada ao interior do copo a intervalos regulares simultaneamente com interrupção da agitação, até que se perceba a ignição dos vapores e registre o ponto de fulgor.

De acordo com a norma ASTM D613, o cálculo do índice de cetano é feito com a Equação (2). Esta norma é aplicada somente para combustível diesel derivados de petróleo. No entanto, devido à semelhança do craqueado com o diesel de petróleo o cálculo do índice de cetano é aplicado ao bio-óleo.

$$CCI = 45,2 + (0,0892).(T_{10N}) + [0,131 + (0,901).(B)][T_{50N}] + [0,0523 - (0,420).(B)][T_{90N}] + [0,00049][(T_{10N})^2 - (T_{90N})^2] + (107)(B) + (60)(B)^2 \quad (2)$$

onde:

CCI = Índice de cetano calculado por equação variável,

D = Densidade a 15 °C, determinada pelo método certificado ASTM D1298,

$$DN = D - 0,85,$$

$$B = [e^{(-3,5)(DN)}] - 1,$$

(T_{10N}) = Temperatura a 10 % de líquido destilado, em °C, determinada pelo método certificado ASTM D86 e corrigido para pressão barométrica padrão,

$$T_{10N} = T_{10N} - 215,$$

T_{50N} = Temperatura a 50 % de líquido destilado, em °C, determinada pelo método certificado ASTM D86 e corrigido para pressão barométrica padrão,

$$T_{50N} = T_{50N} - 260,$$

T_{90N} = Temperatura a 90 % de líquido destilado, em °C, determinada pelo método certificado ASTM D86 e corrigido para pressão barométrica padrão,

$$T_{90N} = T_{90N} - 310$$

Na corrosão ao cobre uma lâmina é polida, conforme a norma ASTM D130, e mergulhada em 30 mL de amostra em um tubo que em seguida é submetido a um banho-maria a 50 °C \pm 1 °C, por 3 h. Após este tempo, a lâmina é retirada e interpretada comparando a coloração com uma placa de referência de corrosão (Figura 15).



Figura 15 – Placa padrão da ASTM para corrosão do cobre

Para a densidade (NBR 7148) foi utilizado o densímetro digital Anton Paar (DMA 35N). As amostras de craqueado e transesterificado foram acondicionadas em banhos térmicos mantido a 15 °C e 20 °C para a determinação das densidades. Para a determinação das densidades nessas temperaturas as medidas foram feitas em triplicata e os valores registrados.

O resíduo de carbono foi feito seguindo a norma ASTM D189. Primeiro pesou-se 10 g da amostra a ser analisada em um cadinho de porcelana previamente calcinado e pesado, que é colocado dentro de um cadinho de ferro. O sistema é aquecido a altas temperaturas com o auxílio de um bico de Bunsen apropriado até que se perceba fumaça saindo dos cadinhos (aproximadamente 10 min). Em seguida desloca-se a chama do bico para as laterais dos cadinhos para haver ignição dos vapores. Uma vez iniciada a combustão, desliga-se o aquecimento e espera-se a extinção natural da chama. Cessada a queima, liga-se o bico novamente até que o suporte fique incandescente e deixe nessa condição por 7 min. Quando não houver mais fumaça nos cadinhos, desliga-se o bico e espera o resfriamento do sistema. Em seguida o cadinho é retirado e colocado em um dessecador até o resfriamento da porcelana e, então, o cadinho é pesado novamente, calculando, assim, a massa do resíduo e a porcentagem em relação à massa inicial de óleo.

O Entupimento de Filtro a Frio foi realizado, segundo a norma ASTM D6371. Inicialmente, aproximadamente 50 mL da amostra são filtradas, e 45 mL são adicionados a um tubo cilíndrico de vidro onde se encontra o filtro de metal padronizado. Este sistema é tampado e submerso em banho criostático. Após este procedimento as amostras são sugadas a intervalo de 1 °C, com a ajuda de uma bomba de vácuo controlada. Este procedimento é realizado até que cristais formados sejam o suficiente para interromper ou dificultar a vazão

de modo que o tempo para encher uma pipeta graduada de $20 \pm 0,2$ mL exceda 60 s ou a amostra congele.

O índice de Acidez foi obtido através de uma titulação ácido-base, utilizando como titulante solução metanólica de hidróxido de potássio (KOH) previamente padronizada ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) com biftalato de potássio, conforme o método AOCS Cd3d63. Cada amostra foi realizada em triplicata, tendo em cada alíquota 1 g de óleo diluído em 10 g de solução 1:1 de tolueno e isopropanol. O ponto de viragem da titulação foi detectado com o auxílio de 3 gotas de solução indicador fenolftaleína 1 % em isopropanol. O volume gasto de titulante para os procedimentos eram anotados e aplicados na equação (3), que determina o índice de acidez.

$$IA = V.C.56,1/m \quad (3)$$

Onde V= volume de titulante, C = concentração do titulante e m = massa de amostra utilizada.

A Capacidade Calorífica (ASTM D240) foi realizada em equipamento Parr Modelo 6725, utilizando uma pastilha de 0,2 g de ácido benzóico que é adicionada na bomba e colocada em contato com o fio de ignição. A bomba calorimétrica é vedada com tampa de dimensões apropriadas e adicionada 30 psi de pressão de oxigênio. A bomba é colocada no equipamento e em seguida é adicionado água ate que esta fique submersa. Coloca-se o termômetro e liga-se a agitação da água. Espera-se a temperatura normalizar (aproximadamente 15 min) e anota-se a temperatura inicial. Aciona-se o botão de ignição e verifica-se a variação da temperatura. Aguarda-se estabilizar e anota-se a temperatura final. Repete-se o procedimento utilizando 0,2 g de amostra de biocombustível, sendo determinado o poder calorífico pela equação (4).

$$Q = m.c.\Delta T$$

$$C = c.m$$

$$C = Q/ \Delta T$$

Onde ($\Delta T = T_f - T_i$) = variação da temperatura final (T_f) pela temperatura inicial (T_i), m = massa da amostra, c = calor específico da amostra e C = capacidade calorífica.

O ensaio de estabilidade oxidativa foi realizado utilizando o equipamento Rancimat modelo 743 da Metrohm, seguindo a norma EN 14112:2003. Inicialmente foi pesado 3 g da amostra em um tubo de ensaio apropriado que foi inserida ao equipamento, a temperatura de 110 °C e velocidade de borbulhamento de ar de 10 L h⁻¹, até o termino do ensaio. O resultado é obtido e registrado pelo equipamento no computador.

3.6 Análises químicas

A composição química dos bio-óleos foi determinada por cromatografia gasosa acoplada a um espectrômetro de massa (CG-MS) e por infravermelho médio com transformada de Fourier (FT-IR). Para os monoalquilésteres (biodiesel) foi feita a cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) e por ressonância magnética nuclear (¹H RMN).

A cromatografia gasosa foi feita no equipamento Shimadzu GC-17, acoplada a um detector de massa e coluna de polidimetilsiloxano (CBPI PONA-M50-042), com 50 m de comprimento, 0,15 mm de diâmetro e 0,42 µm de espessura do filme. A corrida cromatográfica se deu entre 80 °C e 180 °C com uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹. A identificação dos picos foi feitas com a biblioteca do *software* do equipamento (Wiley Library CLASS-5000, 6ª edição) com mais de 95 % de similaridade.

Os espectros de FT-IR foram feitos no equipamento Shimadzu IRPrestige-21 utilizando uma célula de ATR (Reflectância Total Atenuada) horizontal de 7 cm de comprimento (10 reflexões) da Pike Technologies, que cobre as regiões de 650 - 4000 cm⁻¹, equipado com um detector DLATGS. A resolução espectral utilizada foi de 4 cm⁻¹ e acumulados 16 interferogramas.

Os cromatogramas CLAE foram adquiridos no cromatógrafo CTO-20^a da Shimadzu com detector UV-VIS em 205 nm, equipado com uma coluna Shim-

Pack VP-ODS (C18, 250 mm, 4,6 mm de diâmetro interno). O volume de injeção de 10 μL de amostra e um fluxo de 1 mL min^{-1} . A temperatura da coluna foi mantida em 40 $^{\circ}\text{C}$. As amostras foram dissolvidas em uma solução de 2-propanol/hexano (5:4, v:v) e injetada diretamente na coluna com a ajuda de uma seringa. Após a injeção, um gradiente binário de 20 min foi empregado: 100 % de metanol e 0 % de 2-propanol/hexano (5:4, v:v) em 0 min; 50 % de metanol e 50 % de 2-propanol/hexano (5:4, v:v) em 10 min, mantidos isocriticamente até 20 min.⁴²

Os espectros de ressonância magnética nuclear (RMN ^1H) foram feitas no equipamento da Anasazi Instruments Inc. modelo Eft-60 com 60 MHz de campo. Foi utilizado TMS (Tetra Metil Silano) na amostra e os deslocamentos químicos (δ) estão expressos em parte por milhão (ppm). Para identificar os picos, qualitativamente, dos espectros de RMN ^1H do óleo vegetal e do metil éster foi tomado o pico do TMS como referência, com deslocamento químico δ em 0,0 ppm, e usando os deslocamentos de 4,10 a 4,42 ppm, referente ao deslocamento do hidrogênio terminal do glicerol, e do deslocamento de 5,40 ppm, aproximadamente, referente ao hidrogênio interno da glicerina mais os hidrogênios olefínicos. Com a formação do mono éster, observa-se uma diminuição no pico com deslocamento δ de 5,40 ppm e o desaparecimento dos deslocamentos químicos δ entre 4,10 a 4,42 ppm, devido a retirada da glicerina pelo processo de transesterificação, e o aparecimento do pico com deslocamento δ em 3,67 ppm referente aos hidrogênios do metil éster formado, como pode ser comparado e observado na Figura 16 A e 16 B.^{43,44}

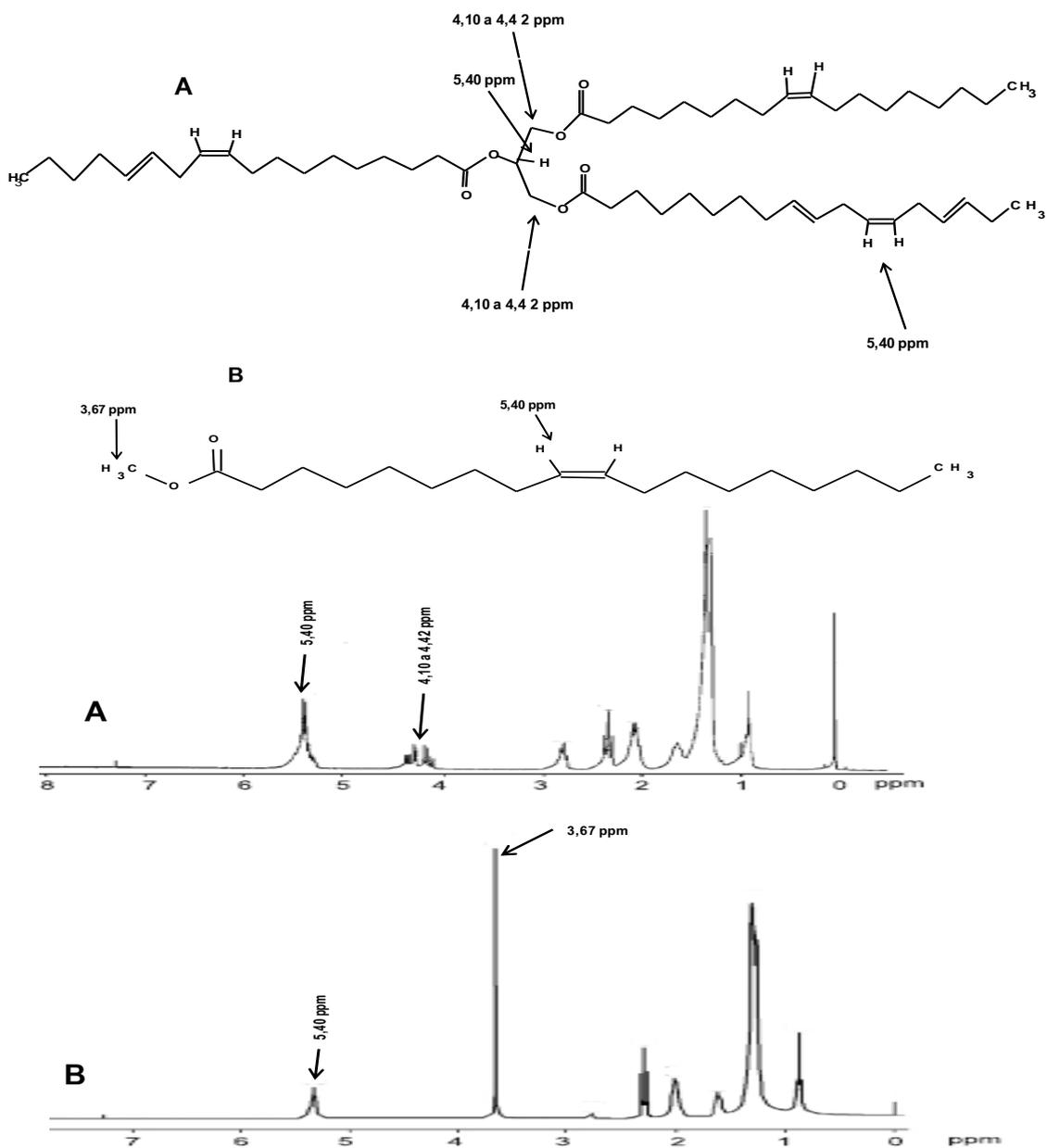


Figura 16: Deslocamentos químicos dos espectros de RMN ^1H ; A=Triacilglicerídeo; B= Mono éster.^{43,44}

Capitulo 4: Resultado e discussão

4.1 Extração

A pesquisa teve início com a secagem e a extração do óleo de nabo forrageiro a partir da semente em um extrator Soxhlet. A quantidade de água retirada e óleo obtido no processo estão mostrados na Tabela 2. Para uma oleaginosa, a quantidade de 24 % de óleo é bastante satisfatória, pois estão na média das demais oleaginosas citadas na literatura, como o de soja que é de aproximadamente 20 %, o de a macaúba, que produz aproximadamente 20 % de óleo do fruto fresco e 28 % no fruto seco,⁴⁵ e o pinhão manso 23,9 %, ¹³ e o pinhão roxo 31,6 %.¹³ A caracterização e as características físico-químicas dos óleos e gorduras estudadas serão apresentadas mais adiante.

Tabela 2: Porcentagem de água e óleo da semente de nabo forrageiro

Massa da semente (g)		% água	Massa de semente triturada (g)		% óleo em relação a massa de triturado
Antes da secagem (g)	Depois da secagem (g)		Antes da extração (g)	Depois da extração (g)	
305,12	283,00	7,25	283,00	208,49	26,99
% de óleo em relação à massa total			24,42		

4.2 Craqueamento

Foi feita a reação de pirólise a pressão atmosférica com os óleos de macaúba e nabo forrageiro e com as gorduras de tucumã e andiroba. As quatro amostras mostraram a formação e condensação de vapores orgânicos em temperaturas diferentes. O nabo forrageiro teve a formação da primeira gota a 249,1 °C, a andiroba foi a 300,5 °C, a macaúba a 336,0 °C e o tucumã a 200,0 °C. Ao final da reação, quando cessa a formação de vapores orgânicos, observa-se um resíduo viscoso no fundo do balão com características semelhante ao do piche.

Cada amostra craqueada apresenta quantidades diferentes tanto no produto formado como nos resíduos. Isto ocorre devido à diferença na composição de cada óleo (Tabela 1) que leva a produtos com cadeias

carbônicas e propriedades físico-químicas diferenciadas. Dentre as amostras, o de nabo forrageiro, que contem mais de 30 % do óleo composto por cadeias carbônicas entre 20 e 24 carbonos, deu o menor rendimento de craqueado e maior de resíduo enquanto os outros três tiveram quase que a mesma quantidade tanto de produto como de resíduo no fundo do balão, diferenciando na quantidade de vapores leves e de água produzida no processo. Isto mostra que o rendimento de uma reação depende da composição da amostra: quanto mais insaturado e maior as cadeias de ácidos graxos existentes, maior a quantidade de resíduo, como pode ser visto na Figura 17.

Em todas as reações as amostras foram separadas em resíduos, que são mais de 30 %, e produtos com taxa de conversão acima de 60 % de combustível para todos os óleos, sendo que o tucumã e a macaúba foram os que obtiveram maior conversão no produto desejado (Figura 17).

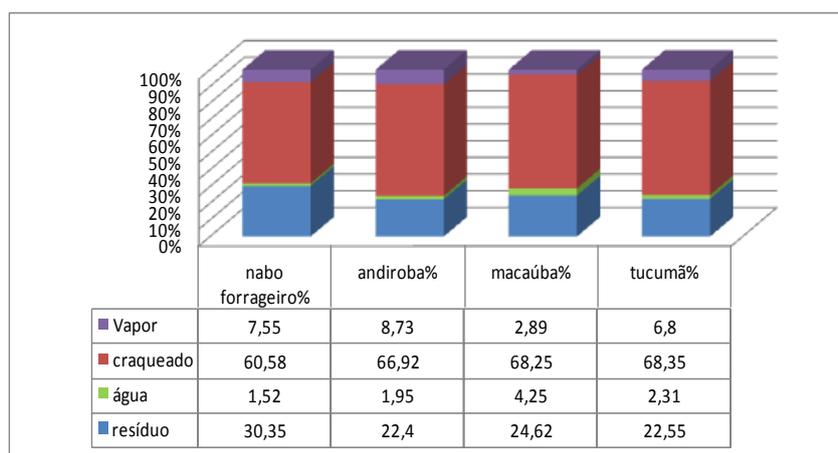


Figura 17: Rendimento do craqueado e resíduos formados no processo.

4.3 Análises Químicas e Físico-Químicas do craqueado

Após a separação a fração combustível foi caracterizada por FTIR e GC-MS para detectar a composição dos produtos, e em seguida foi feita as análises físico-químicas.

Inicialmente foi feita a análise de espectrometria de massas (GC-MS) para identificar os produtos da pirólise. Observando os cromatogramas, nota-se uma semelhança na concentração dos picos entre o tempo de retenção de 0 a 16

min que corresponde a compostos de cadeias curtas (de 2 a 8 carbonos) dos produtos derivados de óleos vegetais; macaúba e o nabo forrageiro; enquanto nos derivados de gorduras vegetal; tucumã e andiroba; observa-se uma semelhança na concentração dos picos entre 16 e 25 min que corresponde a compostos de cadeia maiores (de 9 a 20 carbonos), como pode ser visto na Figura 18 e na Tabela 3, apesar de não ser possível identificar todos os picos por não apresentar mais de 95 % de confiança. Essas influenciam no resultado da análise físico-química dos bio-óleos, como será visto adiante, por estarem diretamente relacionados ao tamanho das cadeias carbônicas formadas e às interações intermoleculares e intramoleculares das forças de Van Der Waals.

Os picos identificados são, na sua maioria, compostos oxigenados que variam de 3 a 18 carbonos na cadeia além dos hidrocarbonetos, com cadeia variando de 5 a 20 carbonos, olefinas e aromáticos. No entanto, no cromatograma, apesar de haver vários picos, apenas uma parcela destes puderam ser identificados o que leva a considerar esta análise como qualitativa, mas de grande ajuda na caracterização e melhor entendimento no comportamento de cada produto.

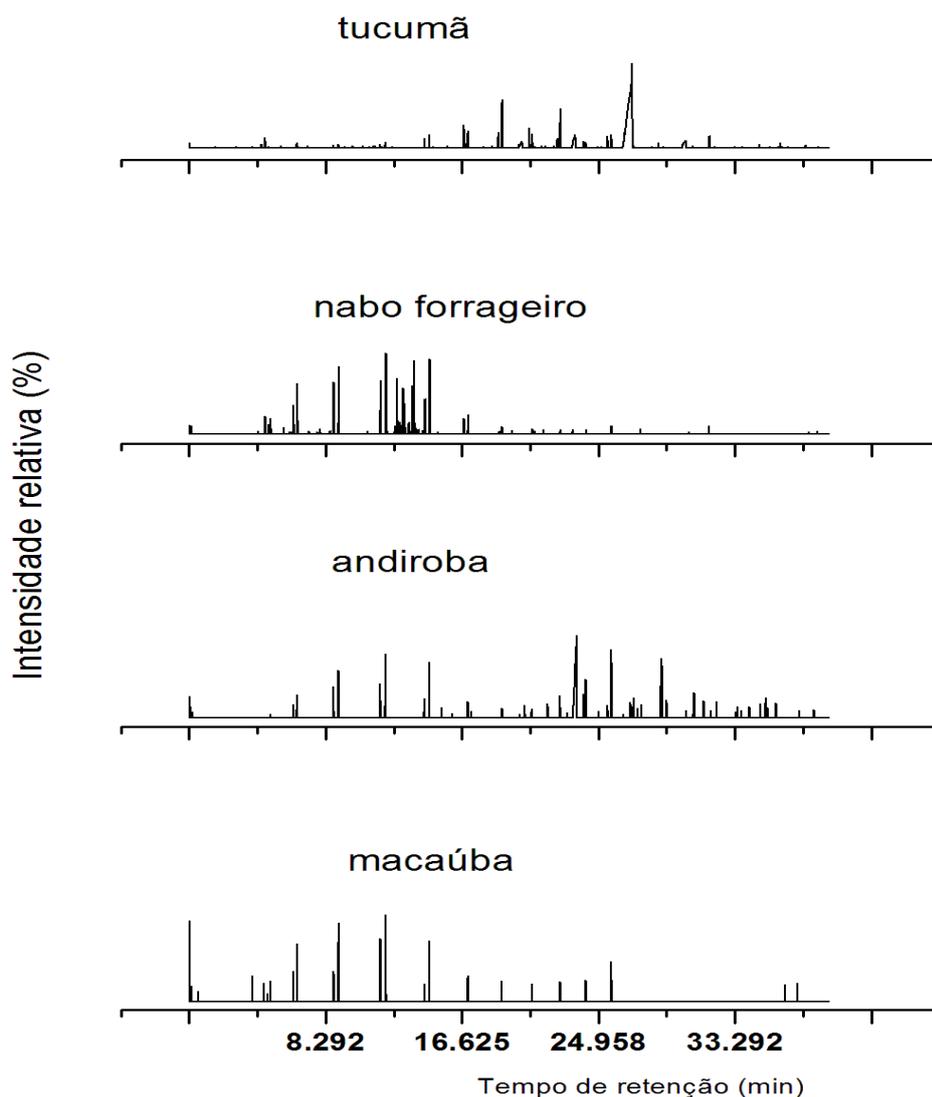


Figura 18: GC-MS dos craqueados.

Tabela 3: possíveis produtos do craqueamento

Craqueado de Tucumã			Craqueado de Nabo forrageiro		
Tempo (min)	Composto	Fórmula	Tempo (min)	Composto	Fórmula
			4,58	2-propenal	C ₃ H ₄ O
4,62	2-propenal acroleína	C ₃ H ₄ O	4,81	1-penteno	C ₅ H ₁₀
6,53	2,2,4-trimetilpentano	C ₅ H ₁₈	4,97	n-pentano	C ₅ H ₁₂
6,55	hexano	C ₆ H ₁₄	6,56	n-hexano	C ₆ H ₁₄
7,242	1-propen-1-ona	C ₃ H ₄ O	7,28	1-propen-1-ona	C ₃ H ₄ O
11,19	1,1-dietoxi-2-deceno	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	7,81	6-metil 1,6,7-nonatrieno	C ₁₀ H ₁₆
11,62	Ácido 4-pentenoico	C ₅ H ₈ O ₂	7,96	4-acetiloxi-2-metil-3-nonanona	C ₁₂ H ₂₂ O ₃
11,69	2,2,3,3-tetrametil butano	C ₈ H ₁₈	8,56	6-metil 1,6,7-nonatrieno	C ₁₀ H ₁₆
11,93	n-nonano	C ₉ H ₂₀	9,10	n-heptano	C ₇ H ₁₆
12,383	2,4-hexadienil 4-fenil-3-butanoato	C ₁₆ H ₁₈ O ₂	11,97	octano	C ₈ H ₁₈
16,73	6-metil-1-hepteno	C ₈ H ₁₆	12,07	2-hexil 2-decenal	C ₁₆ H ₃₀ O
16,97	n-dodecano	C ₁₂ H ₂₆	12,58	n-hexano	C ₆ H ₁₄
19,05	4,6-dimetil undecano	C ₁₂ H ₂₈	13,15	n-hexadecano	C ₁₆ H ₃₄

19,08	dodecano	C ₁₂ H ₂₆	13,95	acetnil decil éter	C ₁₃ H ₂₆ O ₂
20,20	Ácido octanoico	C ₈ H ₁₆ O ₂	14,67	n-dodecano	C ₁₂ H ₂₆
20,52	Ácido Metil-2-metiloctanoico	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	16,98	2-metil 3- pentanona	C ₆ H ₁₂ O
20,72	1-dodeceno	C ₁₂ H ₂₄	18,85	2-hexil 2-decenal	C ₁₆ H ₃₀ O
20,90	n-pentadecano	C ₁₅ H ₃₂	20,92	Hidroximetil propanoato	C ₄ H ₆ O ₃
21,783	Ácido-3-metil pentanoico	C ₆ H ₁₂ O ₂	22,61	2,2,3,3-tetrametil butano	C ₈ H ₁₈
22,61	Tetradecano	C ₁₄ H ₃₀	24,18	3,3-dimetil 2-butanona	C ₆ H ₁₂ O
23,82	Ácido metil 2,3-dimetilbutanoato	C ₇ H ₁₄ O ₂			
24,02	1-Pentadecanol	C ₁₅ H ₃₂ O			
24,83	Dibutil oxalato	C ₁₀ H ₁₈ O ₄			
25,48	2-Decanona	C ₁₀ H ₂₀ O			
25,57	2-Hexil-2-decenal	C ₁₆ H ₃₀ O			
25,72	Pentadecano	C ₁₅ H ₃₂			
27,00	Ácido dodecanóico	C ₁₂ H ₂₄ O ₂			
28,93	2-propanona	C ₃ H ₆ O			
30,08	Propil-2-propanoato	C ₆ H ₁₀ O ₂			
30,72	Heptanoato de etila	C ₉ H ₁₈ O ₂			
Craqueado de andiroba					
Craqueado de macaúba					
Tempo (min)	Composto	Fórmula	Tempo (min)	Composto	Fórmula
3,83	2,2-dimetil 3-hidroxi 4-hexanona	C ₈ H ₁₆ O ₂	11,98	n-octano	C ₈ H ₁₈
4,93	2-metil propano	C ₄ H ₁₀	14,62	n-nonano	C ₉ H ₂₀
6,55	n-hexano	C ₆ H ₁₄	16,03	Octanoato de hexila	C ₁₄ H ₂₈ O ₂
8,76	Butil éster	C ₅ H ₁₀ O ₂	19,04	Propanoato de decila	C ₁₃ H ₂₆ O ₂
9,08	2,2-dimetil butano	C ₆ H ₁₄	20,85	2-metil octanal	C ₉ H ₁₈ O
11,63	2-metil 3-pentanona	C ₆ H ₁₂ O	22,59	2-metil 3-pentanona	C ₆ H ₁₂ O
11,94	n-nonano	C ₉ H ₂₀	26,07	2-hidroxifenil metil 1-hexen-3-ona	C ₁₃ H ₁₆ O ₂
16,97	Acido 1-propenil ester	C ₄ H ₆ O ₃	24,16	n-pentadecano	C ₁₅ H ₃₂
19,03	Decanoato de propila	C ₁₃ H ₂₆ O ₂	25,49	2,2,5-trimetil 6-hepten-1-ol	C ₁₀ H ₂₀ O
19,04	Acetonil decil eter	C ₁₃ H ₂₆ O ₂	25,75	Pentadecano	C ₁₅ H ₃₂
22,59	hidroximetil propanoato	C ₄ H ₆ O ₃	26,47	Ácido 3-metil pentanóico	C ₁₆ H ₃₀ O
25,71	2,6- dimetil 4- heptanona	C ₉ H ₁₈ O			
			29,09	2,6-dimetil 4-heptanona	C ₉ H ₁₈ O
			30,74	2-hexil 2-decenal	C ₁₆ H ₃₀
			31,38	6-fenil 3-hidroxi 1,5-hexadieno	C ₁₂ H ₁₄ O
			35,15	Ácido octanóico	C ₈ H ₁₆ O ₂
			35,17	Ácido 4-metil pentanóico	C ₆ H ₁₂ O ₂

As propriedades físico-químicas foram determinadas para os bio-óleos obtidos na reação de pirólise e os resultados comparados com os valores especificados para o diesel derivado de petróleo. Os resultados mostram que alguns dos combustíveis obtidos pelo craqueamento de óleos vegetais apresentam valores muito semelhantes aos especificados para o diesel de petróleo e evidenciam que os produtos obtidos pela reação atendem as especificações, como mostram a Tabela 4.

Tabela 4: Análise Físico-Química dos óleos e craqueados.

Propriedades físico-químicas	Tucumã		Nabo forrageiro		Andiroba		Macaúba		Diesel de petróleo	Métodos	
	Óleo	Craqueado	Óleo	craqueado	Óleo	Craqueado	Óleo	Craqueado			
Viscosidade cSt ou mm ² /s	30,55	4,51	26,70	2,11	38,4	4,87	41,93	3,96	2 a 5	ASTM D445	
Densidade Kg/m ³	15 °C	-	-	909,20	842,00	-	-	919,30	852,10	-	
	20 °C	-	895,40	905,10	836,80	-	864,33	918,80	848,10	820 a 880	NBR 7148
Ponto de fulgor °C	-	33	-	61	-	66	-	35	38 mín	ASTM D93	
Entupimento a frio °C	-	17	-	2	-	22	-	2	10 máx	ASTM D6371	
Poder calorífico MJ/Kg	29,37	37,54	37,54	47,74	37,56	38,03	34,12	38,67	-	ASTM D240	
Índice de acidez mg _{KOH} /g _{óleo}	11,42	179,87	37,15	118,16	36,14	143,15	112,02	133,60	Anotar	AOCS Cd 3d-63	
Corrosão ao cobre	-	1a	-	1a	-	1a	-	1a	1	ASTM D130	
Resíduo de carbono % m/m	3,38	0,87	9,54	0,3	1,5	0,67	2,7	0,4	0,25	ASTM D189	
Destilação °C	10 %	-	132,40	-	99,40	-	105,70	-	148,30	Anotar	ASTM D86
	50 %	-	279,00	-	229,80	-	282,70	-	279,40	245 a 310	
	90 %	-	322,7	-	345,70	-	347,90	-	349,90	360	
Índice de cetano	-	-	-	40,61	-	-	-	44,49	46	ASTM D4737	

Iniciando pela viscosidade, pode-se observar que todas as amostras ficaram dentro da especificação, como pode ser visto na Tabela 4. Isso ocorre por que durante a pirólise o triacilglicerídeo sofre a quebra, devido à reação de craqueamento primário e o secundário, formando cadeias menores que diminui a interação intermolecular e intramolecular facilitando o escoamento e diminuindo o cisalhamento. Observando o bio-óleo de nabo forrageiro esse possui a menor viscosidade devido à presença de maior quantidade de compostos de cadeias curtas em relação aos demais como pode ser visto nos cromatogramas da Figura 18 e da Tabela 3. Então, analisando a viscosidade das amostras, pode-se inferir que as amostra mais viscosas apresentam temperaturas de destilação maiores e conseqüentemente compostos de cadeias maiores, isto é, produtos mais pesados nas porcentagens de 50 % e 90 % da destilação referente a frações mais pesadas. A afirmação de tal resultado é corroborada pelos espectros de massa (GC-MS), que mostra a presença de cadeias maiores nas amostras derivadas da andiroba e do tucumã; que são derivados de ácidos graxos mais saturados; que acarreta

também no aumento da temperatura do entupimento a frio, pois aumenta a temperatura de fusão, e no aumento da densidade devido a uma maior interação intermolecular e um maior empacotamento das moléculas como pode ser observado nos derivados de gordura vegetal, que possui maior temperatura de entupimento que os derivados de óleo. Então, como podem ser observadas na Tabela 4, as densidades das amostras derivadas de gorduras; andiroba e tucumã; por possuírem cadeias carbônicas maiores as forças de Van Der Waals são mais intensas, o que acarreta no empacotamento mais efetivo entre as moléculas dificultando a obtenção da densidade na temperatura a 15 °C por congelarem a esta temperatura, não sendo possível calcular o índice de cetano de ambas que depende dessa densidade. Com base nisso, observa-se que as densidades a 20 °C das gorduras vegetais são maiores, comparadas as derivadas do óleo de nabo forrageiro e macaúba que possuem maior quantidade de cadeias menores.

A partir da Tabela 4 pode-se observar que os valores de poder calorífico dos craqueados não tiveram uma diferença muito marcante entre um bio-óleo e o outro com exceção do nabo forrageiro que apresentou uma maior eficiência na sua combustão. Este resultado pode estar diretamente relacionado aos resultados de FT-IR (Figura 19) e GC-MS, no qual é observado um aumento marcante na banda em 1708 cm^{-1} (referente ao estiramento C=O) em relação à banda em 2850 cm^{-1} (referente ao estiramento C-H) principalmente no craqueado de tucumã, mostrando que este produto possui mais compostos oxigenados em relação aos outros e conseqüentemente um poder calorífico um pouco menor além de apresentar quantidade maior de cadeias carbônicas grandes em relação ao do nabo forrageiro que apresenta cadeias menores e uma melhor eficiência na combustão como pode ser visto na Tabela 4. Assim como o poder calorífico, o resíduo de carbono também está diretamente relacionado às análises de FT-IR e GC-MS, pois quanto mais eficiente é a combustão menor é a quantidade de resíduo da queima, logo menor é a quantidade de compostos oxigenados e maior a quantidade de cadeias menores, mais hidrocarbonetos. Além disso, o resíduo de carbono também está diretamente relacionado à viscosidade, a densidade e a rancidez oxidativa, pois estão diretamente ligadas ao tamanho das cadeias, as

interações intermoleculares da força de Van Der Waals e a formação de radicais que pode levar a polimerização com a queima. Então, em ordem decrescente de resíduo de carbono do bio-óleo tem-se: tucumã, andiroba, macaúba e nabo forrageiro.

O índice de acidez das amostras pode ser observado e confirmado pela análise de titulação ácido fraco/base forte e o FT-IR. Comparando o teor de acidez dos óleos com os dos craqueados, observa-se um aumento considerável desta devido aos ácidos carboxílicos formados durante as etapas do craqueamento. Entre os produtos formados o craqueado de tucumã foi o que obteve o maior índice de acidez seguido da andiroba, macaúba e nabo forrageiro. A andiroba e a macaúba tiveram os índices de acidez bem próximos e o nabo forrageiro foi o que apresentou o menor índice, mostrando que é o produto com menor quantidade de compostos oxigenados, como pode ser visto na Figura 18 e comparado com o resultado de acidez da Tabela 4.

Em todos os bio-óleos foram observados um aumento na acidez em relação ao óleo. A acidez dos bio-óleos pode ser compreendida se observar a banda na região entre 3.300 e 2.500 cm^{-1} dos craqueados o qual é observado um alargamento da banda nesta região. A absorção nesta região é típica da dimerização de ácidos carboxílicos via ligações de hidrogênio entre os grupos carboxila, mostrando que existem compostos ácidos. Observando o espectro de infravermelho, normalizado com referência à banda C-H em 2855 cm^{-1} , notou-se um aumento na acidez em produtos derivados de gordura vegetal, principalmente no derivado de tucumã que teve o maior índice de acidez entre os craqueados. Nos bio-óleos de tucumã nota-se um aumento nos picos de 1.714 cm^{-1} referente ao estiramento C=O em relação ao pico de 2.853 cm^{-1} referente ao estiramento C-H, comprovando o aumento de ácido carboxílico em relação aos de andiroba, nabo forrageiro e de macaúba, os quais possuem o índice de acidez um pouco mais baixo e com os picos mais próximos, como pode ser visto na Tabela 4 e comparado na Figura 19. O ponto de fulgor foi observado uma diferença entre as temperaturas do craqueado de Tucumã e macaúba em relação ao de nabo forrageiro e andiroba. Isso mostra que os craqueados de tucumã e macaúba, apesar de um ser gordura e outro óleo,

apresentam alguma matéria que entra em ignição a temperaturas mais baixas em relação à andiroba e ao nabo forrageiro.

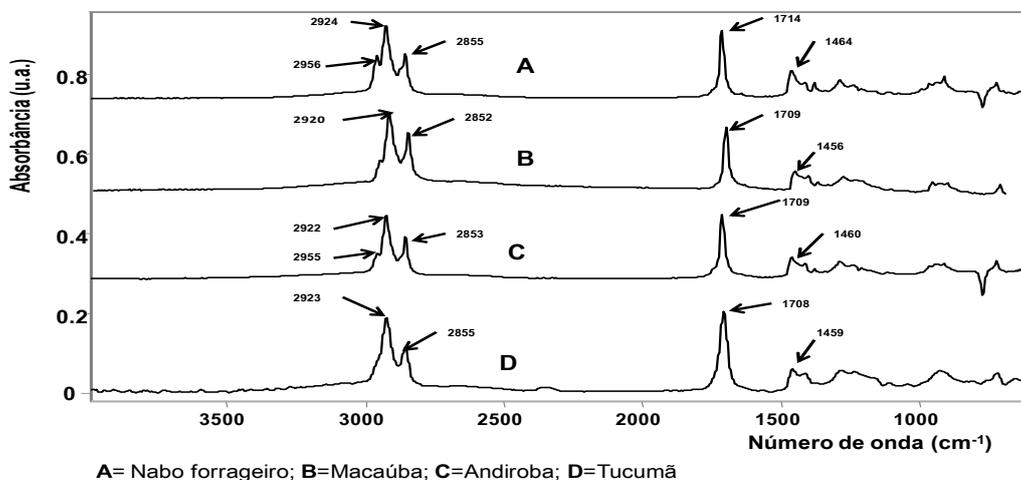


Figura 19: Espectroscopia normalizada de infravermelho dos craqueados (FT-IR).

A análise de corrosão ao cobre, apesar de ter dado resultado satisfatório este não se aplica a compostos derivados de óleos e gorduras vegetais, pois esta é uma análise feita para combustíveis derivados de petróleo que apresentam compostos com enxofre responsáveis por este ataque ao metal. E por fim, o cálculo de índice de cetano foi feito apenas para os produtos derivados de macaúba e nabo forrageiro onde o primeiro teve o valor mais alto, pois esta propriedade está diretamente relacionada à densidade e/ou as temperaturas de destilação o qual o aumento ou a diminuição desta irá interferir no resultado final do índice de cetano, como pode ser comparado na Tabela 6 dos produtos. Apesar disso o que possui a melhor queima é o de nabo forrageiro, como pode ser comprovado pela porcentagem mais baixa de resíduo de carbono e maior poder calorífico, pois estas propriedades não estão relacionadas ao índice de cetano, mas sim a quantidade de hidrocarbonetos, mostrando que o bio-óleo de nabo forrageiro é um combustível que possui a queima mais eficiente.

Sendo assim os melhores produtos para a produção de bio-óleo foram os derivados de óleo vegetal. No entanto os derivados de gordura vegetal também podem ser utilizados como combustíveis, mas de menor qualidade se comparada com os derivados de óleo.

4.4 Transesterificação

Todos os óleos analisados passaram por dois processos, processo integrado, para a obtenção do biodiesel. Primeiro foi feita a esterificação seguida de transesterificação, com o intuito de transformar todo o óleo em biodiesel. Como dito no tópico 2.4.2, os óleos estudados estão na forma *in natura* e apresentam alto teor de ácido graxo livre que dificulta a reação de transesterificação básica, como pode ser analisado o índice de acidez na Tabela 5.

O processo de esterificação ácida foi realizado duas vezes em cada óleo para que a maior parte do ácido graxo fosse transformada em monoésteres. Após a esterificação a reação de transesterificação também foi realizada duas vezes na tentativa de obter um biodiesel com mais de 98 % de monoéster dos respectivos ácidos graxos. No entanto para a obtenção de um biodiesel mais puro, após as reações, esse passou por uma coluna de hidróxido de cálcio para retirar o resto de materiais graxos não convertidos. O produto final foi analisado pela CLAE e RMN ^1H .

4.5 Análises Químicas e Físico-Químicas do transesterificado

Nas quatro matérias primas teve-se êxito na obtenção de monoalquilester com alto teor de pureza, como pode ser visto pela análise de CLAE e comprovada pela RMN ^1H (Figura 20 e Figura 21).

A análise dos produtos por CLAE comprovou a transformação de mais de 98 % de monoésteres foram feitas, além da CLAE, os espectros de RMN ^1H comprovando assim a transformação quase que total dos triacilglicerídeos em biodiesel, como pode ser observado nos cromatogramas da Figura 20 e os espectros na Figura 21. Os picos de triacilglicerídeos aparecem na região com tempo de retenção entre 12,5 a 20 min e praticamente desaparece após as reações. Na região entre 2,5 e 5,5 min, referente aos ácidos graxos livres, observou-se uma diminuição dos picos, mostrando que quase todo o ácido graxo livre e o monoacilglicerídeo foram consumidos e transformados em

monoéster. Em algumas matérias primas, como a andiroba e a macaúba, é observado picos no tempo de retenção entre 7,6 e 12,5 min⁴². Esses podem ser picos referentes aos diacilglicerídeos presentes nos óleos. E os picos com tempo de retenção acima de 12,5 min referem-se aos triacilglicerídeo de cada matéria-prima (Figura 20). Pode-se observar que cada óleo possui picos diferentes devido à diversidade de ácidos graxos presentes nos óleos vegetais. Após a reação, com a utilização da CLAE, foi observado um aumento nos picos com tempos de retenção entre 5,79 a 7,80, referentes aos monoalquilesteres, e o desaparecimento dos picos de 7,80 a 12,50, referente aos diacilglicerídeos, e o desaparecimento dos picos de 12,50 a 20,00 min, referentes aos triacilglicerídeos.

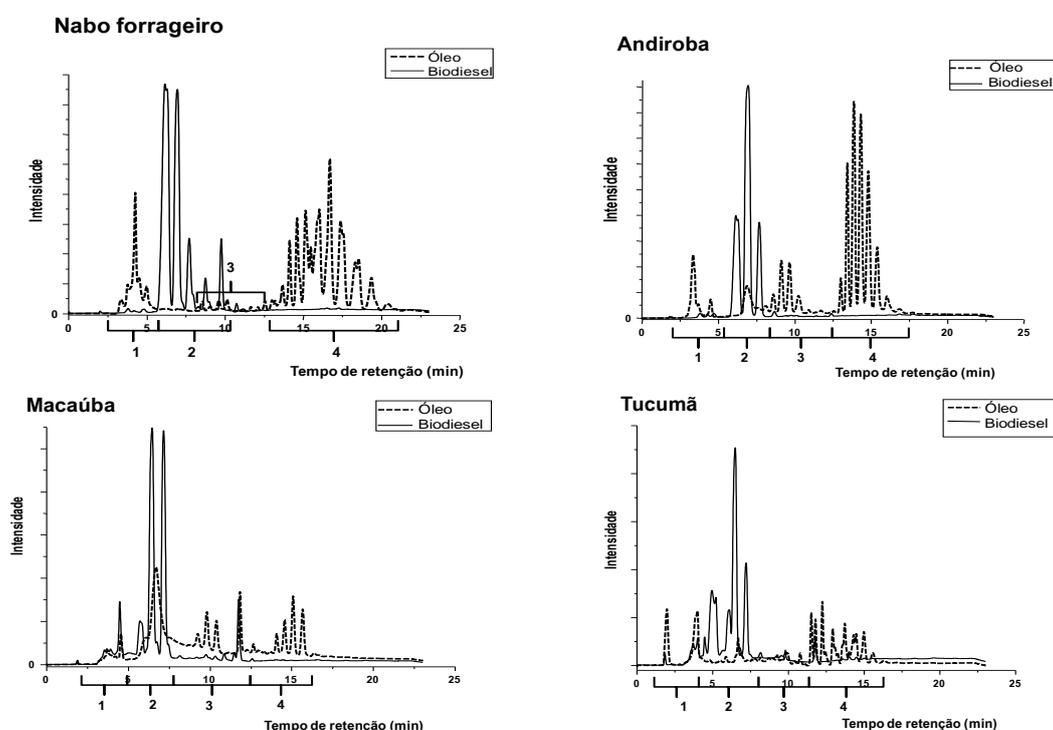


Figura 20: CLAE dos óleos e biodieseis (B100); 1= ácidos graxos e monoacilglicerídeo; 2= biodiesel; 3= diacilglicerídeo; 4= triacilglicerídeo.

Para obter uma certeza maior da transformação do triacilglicerídeo em monoésterer foi feita a análise de RMN ¹H, mostrada na Figura 21. Esta análise, observou-se que na formação do monoéster ocorre o desaparecimento dos picos com deslocamento químico (δ) em 4,10 e 4,42 ppm, referente ao hidrogênio do carbono terminal do glicerol, e o surgimento do pico em 3,67 ppm, referente ao hidrogênio do metil éster, em todos os espectros, além da diminuição dos picos com deslocamento δ de 5,40, referente ao hidrogênio

interno do glicerol que é retirado na reação, restando apenas o pico deste com uma quantidade mínima ou quase nada de monoacilglicerídeo, diacilglicerídeo ou triacilglicerídeo, como explicado no tópico 3.6.4⁴³. Com este resultado é possível comprovar a transformação de mais de 96 % do triacilglicerídeo em biodiesel.

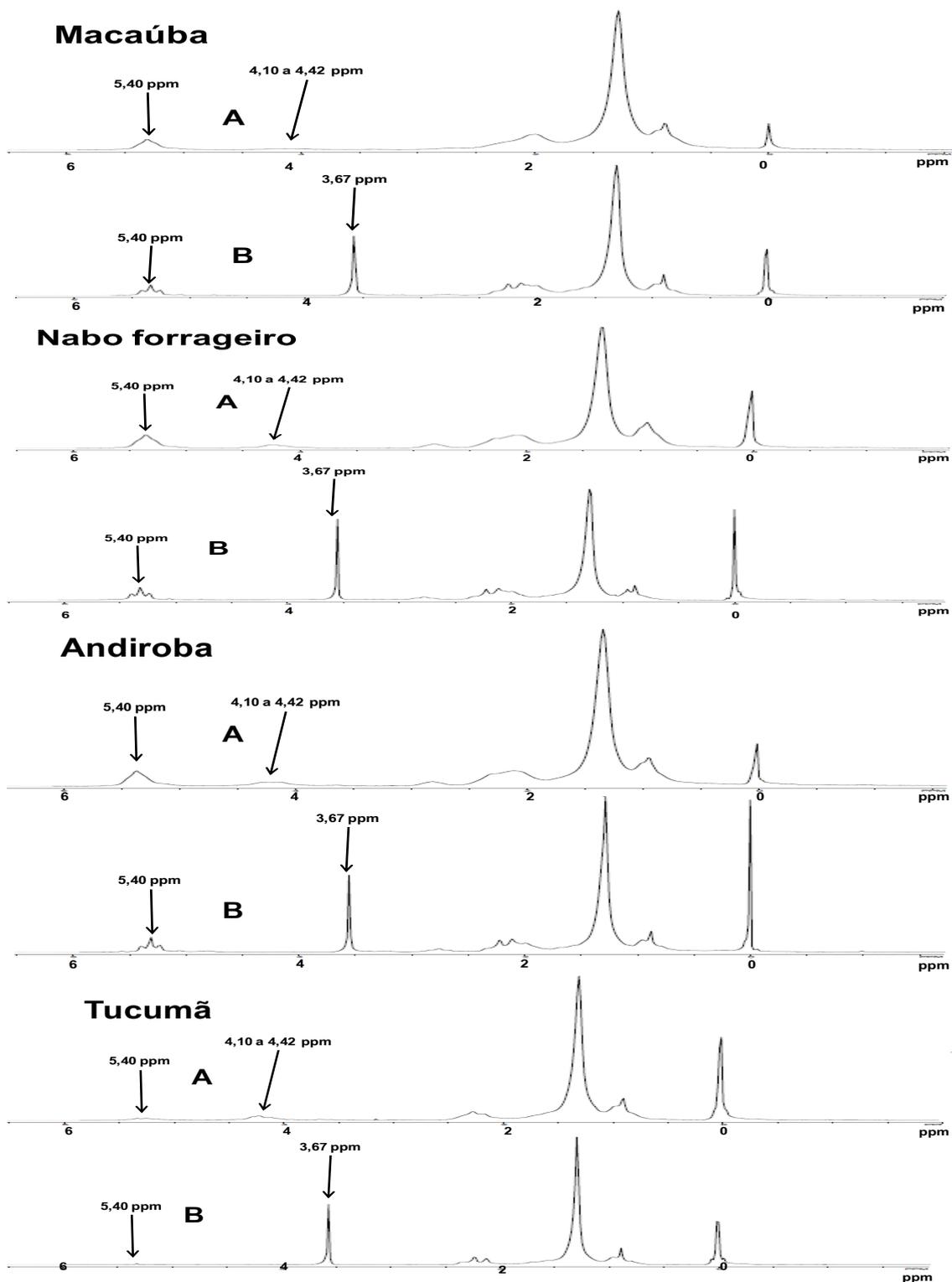


Figura 21: RMN ^1H 60 MHz dos óleos e biodieseis (B100); A= óleo; B= B100.

Após a reação de transesterificação para a produção de biodiesel foi feita as análises físico-químicas deste, de acordo com a norma da ASTM proposta pela ANP para biocombustíveis. Foram obtidos resultados satisfatórios em quase todas as análises, como mostram a Tabela 5.

Tabela 5: Análise Físico-Química dos óleos e dos biodieseis.

Propriedades Físico-Químicas	Tucumã		Nabo forrageiro		Andiroba		Macaúba		Norma	Métodos
	Óleo	Biodiese	Óleo	Biodiese	Óleo	Biodiese	Óleo	Biodiese		
Viscosidade 40 °C cSt ou mm ² /s	30,55	2,98	26,70	5,14	38,4	4,58	41,93	5,61	3,0 a 6,0	ASTM D445
Densidade Kg/m ³	15 °C	-	875,90	909,20	881,70	-	879,60	919,30	884,50	-
	20 °C	-	870,80	905,10	877,50	-	875,50	918,80	883,10	850 a 900
Entupimento a frio °C	-	-1	-	-2	-	0	-	-2	19 (máx.)	ASTM D6371
Poder calorífico (MJ/Kg)	29,37	41,19	37,54	38,75	37,56	39,13	34,12	41,16	-	ASTM D240
Índice de acidez (mg _{KOH} /g _{óleo})	11,42	>0,50	37,15	>0,50	36,14	>0,50	112,02	>0,50	0,50 (máx.)	AOCS Cd 3d-63
Corrosão ao cobre	-	1a	-	1a	-	1a	-	1a	1,0	ASTM D130
Resíduo de carbono (% m/m)	3,38	0,15	9,54	1,08	1,50	0,85	2,70	0,94	0,05	ASTM D189
Estabilidade a oxidação (h)	3,05	0,38	2,02	11,63	2,79	6,75	0,07	0,38	6,00	EM 14112

Iniciando pela estabilidade oxidativa, observa-se que o tucumã e a macaúba tiveram o tempo de oxidação mais baixo em relação ao de nabo forrageiro e andiroba. Esse aumento deve-se a uma provável oxidação da matéria-prima e do monoalquilester durante a reação, que não é feita em atmosfera inerte, acarretando na variação e no aumento do tempo de oxidação uma vez que o produto já encontra-se oxidado e com isso aumentando a quantidade de compostos oxigenados que irá alterar algumas propriedades físico-químicas. Na viscosidade observa-se que, após a reação, esta sofreu diminuição brusca devido à formação de monoésteres dos respectivos ácidos graxos presentes nos óleos. Esses ao serem formados diminuem as interações inter e intramolecular devido à diminuição da ligação de hidrogênio do glicerol e a diminuição do tamanho da molécula facilitando o escoamento. Pode-se observar que os biodieseis formados a partir de gorduras vegetais são os que possuem menor viscosidade, iniciando pelo tucumã, andiroba, nabo forrageiro e por fim macaúba. Essa ordem deve ser por causa da composição de cada óleo, o qual o tucumã é o que possui a maior quantidade de ácidos graxos de

cadeias menores, abaixo de 18 carbonos, que diminui as interações das forças de Van Der Waals além da quantidade de insaturações com conformação *cis* que diminui as interações intermoleculares. Observando a viscosidade pode se inferir que a densidade também está diretamente relacionada ao tamanho dos monoésteres formados, pois assim como a viscosidade, a densidade a 15 e 20 °C são maiores nos derivados de óleo vegetal em relação ao de gordura sendo o tucumã o que possui menor densidade, seguido da andiroba, nabo forrageiro e por fim a macaúba. Nota-se que o nabo forrageiro não possui maior densidade nem viscosidade em relação ao de macaúba apesar de ter cadeias carbônicas maiores. Isto se deve a quantidade de insaturações com conformação *cis* presente nos ácidos graxos do óleo de nabo forrageiro ser maior que a de macaúba, o que dificulta o empacotamento dos monoésteres e diminui tanto a viscosidade quanto a densidade (Tópico 2.3, Figura 3). Já a análise de temperatura de entupimento de filtro a frio dos biodieseis não foi notado uma diferença muito grande na temperatura de solidificação, pois todos os resultados deram próximos implicando que as interações intermoleculares são menores por ter produtos mais insaturados que dificultam as o empacotamento das moléculas se comparado aos craqueados, principalmente dos derivados de gordura. O poder calorífico dos monoalquilesteres não teve tanta diferença em relação ao óleo por o tamanho da cadeia carbônica não sofrer mudança no tamanho e não ter a formação de hidrocarbonetos, como no craqueamento, durante a reação de esterificação e transesterificação. No entanto analisando os valores apresentados do tucumã e da macaúba observa-se que estes apresentam resultados maiores por apresentar menor quantidade de compostos oxigenados, pois sofrem menos oxidação que os de nabo forrageiro e andiroba, como podem ser visto pelo resultado de oxidação, tendo assim uma queima mais eficiente por ter menor número de ligações C-O aumentando o poder calorífico.

Pode-se observar que o resíduo de carbono dos derivados de óleos vegetais são maiores que os de gordura vegetal devido à reação radicalar, explicado no tópico 2.3.5, que são facilitadas pelas quantidades de insaturações presentes nas matérias primas em estudo. Então, apesar de a densidade e a viscosidade da macaúba ser maior, mostrando que a interação

inter e intramolecular são mais intensas na macaúba que o de nabo forrageiro, observa-se que o resíduo do nabo forrageiro é maior devido a reação radicalar favorecida. Ou seja, mostra-se que o resíduo de carbono não está diretamente relacionado apenas com a densidade e com a viscosidade, mas também com as insaturações e com a oxidação. Então, as insaturações além de aumentar o resíduo aumentam também a oxidação dos óleos e dos biodiesel como podem ser vistos na Tabela 5.

Quanto ao índice de acidez, já era esperado que fosse baixo se comparada com os óleos, pois após a esterificação os ácidos graxos são transformados em monoalquilester diminuindo a acidez do produto. E assim como a corrosão ao cobre dos bio-óleos estes também encontram dentro da especificação, pois estes não apresentam compostos com enxofre.

Conclusão

Com este trabalho se pode observar que é possível produzir combustíveis alternativos, seja bio-óleo ou biodiesel, utilizando diversas sementes, como o andiroba, tucumã, a macaúba e o nabo forrageiro. Os dois combustíveis produzidos, um pelo processo de craqueamento e o outro pela esterificação seguida da transesterificação (processo integrado), deram resultados satisfatórios, encorajando a utilização destes para alavancar o aumento da produção de biocombustível derivado de outras matérias-primas, como a estudada neste projeto. No entanto, algumas matérias-primas só podem ser utilizadas na região norte, que é o caso do bio-óleo de andiroba e tucumã, por causa do resultado de algumas análises; como a densidade e o entupimento a frio; que impossibilitam o uso do produto em regiões frias. Já os derivados de óleo vegetal, macaúba e nabo forrageiro, deram resultados satisfatórios em todas as análises, além de serem produtos facilmente encontrados nos grandes pólos agrários (Nabo forrageiro) e em toda a região brasileira (Macaúba). Já a análise de corrosão ao cobre não é uma análise de grande importância para os biocombustíveis, pois esses não apresentam compostos com enxofre, sendo assim necessária a utilização de alguma outra análise. Apesar de algumas análises não estarem de acordo com a norma este produto pode ser um possível complemento ou até um substituto dos derivados do petróleo em um futuro próximo na ausência dos derivados de petróleo, como já foi feita anteriormente pelos chineses.⁷

Já os produtos de transesterificação apresentaram resultados satisfatórios para todos os biodieseis, mostrando que tanto as gorduras quanto os óleos vegetais podem ser matéria-prima para produção de biodiesel, o que poderá contribuir com a matriz energética de energia renovável, pois são possibilidades de matérias-primas que complementarão ou até substituirão o óleo de soja.

Então, com os resultados obtidos conclui se que a produção de combustível alternativo com a utilização de matéria-prima diversificada é possível aumentar tanto as fontes renováveis no Brasil como contribuir ou até substituir o óleo de soja por outra fonte mais barata e de menor importância alimentícia, como a macaúba e o nabo forrageiro, além haver a possibilidade de utilizar as gorduras de andiroba e tucumã para produzir bio-óleo e biodiesel.

Referências Bibliográficas

1. Crabbe, E.; Nolasco-Hipolito, C.; Kobayashi, G.; Sonomoto, K.; Ishizaki, A.; *Process Biochemistry* (2001), 37, 65.
2. Suarez, P. A. Z.; Energia para o Mercosul: edição 2004 do Prêmio MERCOSUL de Ciência e Tecnologia, UNESCO, RECyT, (2005).
3. <http://www.lustosa.net/noticias/40159.php> acessado em 22 de fevereiro de 2010.
4. Dambiski, L.; Universidade tecnológica Federal do Paraná; Dissertação de mestrado; (2007).
5. Mattei, L. F.; *Programa Nacional para Produção e uso do Biodiesel no Brasil (PNPB)*; Florianópolis (SC) Brasil, (2008).
6. Suarez, P. A. Z.; Meneghetti, S. P.; *Química Nova*; (2007) 30, 2068.
7. Chang, C. C.; Wan, S. W.; *Ind. Eng. Chem.*; (1947), 39, 1543.
8. Balat, M.; Balat, H.; *Energy Conversion and Management*; (2008), 49, 2727.
9. <http://www.mme.gov.br/mme>, acessado em 03 de março de 2010.
10. Diretrizes de Política de Agroenergia; Ministério de Minas e Energias acessado em 10 de março de 2010.
11. Motta, P. E. F.; Curi, N.; Oliveira-Filho, A. T.; Gomes, J. B. V.; *Pesq. Agropec. Bras.*; (2002), 37.
12. Neto, P. R. C.; Rossi, L. F. S.; *Quím. Nova*; (2000) 23, n.4.
13. Oliveira, J. S.; Leite, P. M.; Souza, L. B.; Mello, V. M.; Silva, E. C.; Rubim, J. C.; Meneghetti, S. M. P.; Suarez, P. A. Z.; *Biomass and Bioenergy* (2008) 1.
14. Fangrui Ma, Hanna, M. A.; *Bioresource Technology* (1999), 70, 1.
15. Ramadhas, A. S.; Jayaraj, S.; Muraleedharan, C.; *Fuel* (2005), 84, 335.
16. Moretto, E. Fett, R.; Tecnologia de óleos e gorduras vegetais na indústria de alimentos; São Paulo, Varela, 1998.
17. Ato ANP Nº 255; 15 de setembro, 2003.
18. Lei Nº 11.097; 13 de janeiro, 2005.
19. Resolução Nº 4; 02 de fevereiro, 2010.
20. www.biodieselbr.com/biodiesel/brasil/biodiesel-brasil.htm acessado em 23 de agosto de 2010.
21. Resolução Nº 42; 24 de novembro, 2004.
22. Resolução ANP Nº 19; 22 de junho, 2007.
23. Abreu, F. R.; Alves, M. B.; Macedo, C. C. S.; Zara, L. F.; Suarez, P. A. Z.; *J. Mol. Catal. A: Chem.*227; (2005), 263.
24. Quirino, R. L.; Tavares, A. P.; Peres, A. C.; Rubim, J. C.; Suarez, P. A. Z.; *J. Am. Oil Chem. Soc.*; (2009) 86, 167.
25. Brandão, R. F.; Quirino, R. L.; Mello, V. M.; Tavares, A. P.; Peres, A. C.; Guinhos, F.; Rubim, J. C.; Suarez, P. A. Z.; *J. Braz. Chem. Soc.*; (2009), 20, 954.
26. Idem, R. O.; Katikaneni, S. P. R.; Bakhshi, N. N.; *Energy and Fuels*; (1996), 10, 1150.
27. Alencar, J. W.; Alves, P. B.; Craveiro, A. A.; *J. Agric.*; (1983), 31, 1268.
28. Fortes, I. C. P.; Baugh, P. J.; *J. Anal. Appl. Pyrolysis*; (2004), 72, 103.
29. Uzun, B. B.; Pütün, A. E.; Pütün, E.; *Bioresour. Technol.*; (2006), 97, 569.
30. Singh, S.P.; Singh, D.; *Renewable and Sustainable Energy reviews* 14; (2010), 200.
31. Quirino, R. L.; *Dissertação de mestrado*, Universidade de Brasília, Brasil, (2006).

32. Nawar, W. W.; *J. Agric. Food Chem*; **(1969)**, 17, 18.
33. Landis, P. S.; Craver, R. H.; Barton, D. E.; *J. Agric. Food Chem.*; **(1992)**, 40, 456.
34. Zhang, Y.; Dubé, M. A.; McLean, D. D.; Kates, M.; *Bioresour. Technol.*; **(2003)**, 90, 229.
35. Lotero, E.; Liu, Y.; Lopez, D.E.; Suwannakarn, K.; Bruce, D.A.; Goodwin, J.G.; *Ind. Eng. Chem. Res.* **2005**, 44, 5353.
36. Freedman, B.; Pryde, E.H.; Mounts, T.L. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 61, 1638.
37. Mack, F.; Hanna, M.A.; *Bioresour. Technol.* **1999**, 70, 1.
38. Suarez, P. A. Z.; Meneghetti, S. M. P.; Meneghetti, M. R.; Wolf, C. R.; *Quim. Nova*; **(2007)**, 30, 667.
39. Ramadhas, A. S.; Jayaraj, S.; Muraleedharan, C.; *Fuel* 84; **(2005)**; 335.
40. Lotero, E.; Liu, Y.; Lopez, D. E.; Suwannakarn, K.; Bruce, D. A.; Goodwin-Jr, J. G.; *Ind. Eng. Chem. Res.*; **(2005)**; 44, 5353.
41. Resolução ANP N° 7; 19 de março de **2008**.
42. Holcapek, M.; Jandera, P.; Fischer, J.; Prokes, B.; *J. Chromatography A*, 858; **(1999)**, 13.
43. Mendes, A. N. F.; Gregório, J. R.; Rosa, R. G.; *J. Braz. Chem. Soc.*; **(2005)** 16, 1124.
44. Samios, D.; Pedrotti, F.; Nicolau, A.; Reiznautt, Q. B.; Martini, D. D.; Dalcin, F. M.; *Fuel Process. Technol.*; **(2009)** 90, 599.
45. <http://www.ruralbioenergia.com.br>, em artigos técnicos acessado em 26 de abril de **2010**.